UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
SEP 1 60

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 171 | Juli 1960 | Heft 1

INHALT

Originalarbeiten

European Research Associates, S.A., 95, rue Gatti de Gamond, Bruxelles 18 (Belgique)

Oth, Jean F. M., Etudes sur les fibres naturelles et de synthèse. V. Propriétés des fibres de collagène: Longueur isotrope de fibres amorphes sèches en fonction du nombre de liens intermoléculaires introduits dans les fibres orientées (avec 4 figures et 2 tableaux) 1

From the Central Laboratory T. N. O., Delft (Netherlands)

Heijboer, Ir. J., The Movement of the Cyclohexyl Group in Glassy Polymers (A Dynamic Mechanical and Dielectric Investigation) (with 17 figures in 20 details and 2 tables) . . 7

From the Chemical Laboratory, Ochanomizu University, Bunkyo-ku, Tokyo (Japan)

Tachibana, Taro and *Michio Okuda*, The Effect of Ripple in Monolayers of High Polymers (with 4 figures and 2 tables) 15

From the Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki, Osaka (Japan)

Hanai, Tetsuya, Naokazu Koizumi, Takeo Sugano and *Rempei Gotoh*, Dielectric Properties of Emulsions. II. Electrical Conductivities of O/W Emulsions (with 2 figures in 3 details and 1 table) 20

From the Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki, Osaka (Japan)

Hanai, Tetsuya, Theory of the Dielectric Dispersion due to the Interfacial Polarization and its Application to Emulsions (with 3 figures and 4 tables) 23

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Upadhya, Y. D. and *S. P. Mushran*, The Influence of Ultrasonic Waves on the p_H, Conductivity and Gelling Time of Some Succinate Sols (with 6 tables) 31

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 79 Abbildungen in 89 Einzeldarstellungen und 28 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

From the Department of Colloid Science. University of Cambridge, Cambridge (England)

Ottewill, R. H. and *A. Watanabe*, Studies on the Mechanism of Coagulation. Part. 3. The Formation of Positive Silver Iodide Sols in the Presence of Anionic Surface Active Agents (with 10 figures in 15 details and 1 table) 33

From the Laboratory of Physical Chemistry, Faculty of Science, Institute "Rudjer Bošković", and Department of Applied Biochemistry, "Andrija Stampar" School of Public Health, Faculty of Medicine, University of Zagreb, Zagreb, Croatia (Yugoslavia)

Deželić, Gj., M. Wrischer, Z. Devidé and *J. P. Kratohvil*, Electron Microscopy of Ludox Colloidal Silica (with 5 figures in 6 details and 2 tables) 42

From the British Rayon Research Association, Heald Green Laboratories, Wythenshawe, Manchester, 22 (England)

Lodge, A. S., The Isotropy of Gaussian Molecular Networks and the Stress-Birefringence Relations for Rubberlike Materials Cross-Linked in Stressed States 46

From the Institute of General Chemistry, Department of Technical Physics, Warszawa 27 (Poland) and the Synthetic Fibres Factory, Physico-Chemical Laboratory Gorzów Wlkp. (Poland)

Ziabicki, Andrzej and *Krystyna Kędzierska*, Mechanical Aspects of Fibre Spinning Process in Molten Polymers. Part I. Stream Diameter and Velocity Distribution Along the Spinning Way (with 14 figures and 5 tables) 51

From the Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (Holland) (N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij) and the University of Nottingham (England)

Saal, R. N. and *P. S. Pell*, Fatigue of Bituminous Road Mixes (with 20 figures and 2 tables) 61

Wissenschaftliche Kurzberichte

From Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Ishida, Yōichi, A Note on the Mechanism of the Dielectric Absorption of Polyvinyl Chloride (with 1 table) 71

Buchbesprechungen 72

Zur Besprechung eingegangene Bücher 77

Referate 77

FORTSCHRITTE DER PHYSIKALISCHEN CHEMIE

Herausgegeben von Prof. Dr. W. Jost-Göttingen

Band 1. W. Jost-Göttingen, **Diffusion.** Methoden der Messung und Auswertung. X, 177 Seiten mit 57 Abb. und 19 Tab. 1957. Kart. DM 25,—

Band 2. H. Röck-Trostberg/Obb., **Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe.** VIII, 169 Seiten mit 114 Abb. und 33 Tab. 1957. Kart. DM 24,—

Band 3. E. F. Greene und J. P. Toennies-Providence, R. I., **Chemische Reaktionen in Stoßwellen.** Übersetzt von H.-G. Wagner-Göttingen. XV, 202 Seiten mit 85 Abb. und 15 Tab. 1959. Kart. DM 25,—

Band 4. B. Honigmann-Ludwigshafen, **Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen.** XII, 161 Seiten mit 79 Abb. und 12 Tab. 1958. Kart. DM 26,—

Band 5. H. Röck-Trostberg/Obb., **Destillation im Laboratorium.** Extraktive und azeotrope Destillation. XIII, 164 Seiten mit 65 Abb. und 24 Tab. 1960. Kart. DM 26,—

Band 6. Z. G. Szabó-Szeged, **Fortschritte in der Kinetik der homogenen Gasreaktionen.** Etwa X, 210 Seiten mit 16 Abb. 1960. Kart. ca. DM 30,—

Die Sammlung wird fortgesetzt.

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Les longueurs de la fibre sont déterminées à 0,01 mm. près, la force à ± 50 dynes pour les courbes mesurées sur les fibres cristallines et à ± 1 dyne pour celles mesurées sur les fibres amorphes. L'appareil est calibré directement en dynes grâce à des poids appropriés que l'on peut suspendre à la jauge.

La longueur L_c est lue directement en cm. sur l'enregistrement de la courbe force-longueur obtenu avec la fibre cristalline.

La fibre amorphe obéit, comme on l'a vu (1), à la théorie de l'élasticité des réseaux polymériques amorphes gonflés. A partir des courbes force-longueur enregistrées avec les fibres amorphes, on calcule les valeurs de f/TL que l'on porte en fonction de $1/L^3$. On a en effet, par simple transformation de l'équation [5]:

$$\frac{f}{TL} = B - B\frac{L_i^3}{L^3} \qquad [8]$$

de sorte que l'intercept sur l'axe des $1/L^3$ nous donne la valeur de $1/L_i^3$ et donc L_i, tandis que l'intercept sur l'axe des f/TL nous donne la valeur de B. La concentration en liens intermoléculaires et la longueur isotrope sèche ne peuvent alors être connues que si l'on détermine le degré de gonflement de la fibre amorphe à la température de mesure de L_i et de B et si l'on détermine le volume sec des fibres.

3c. Volume sec

On déduit le volume sec des fibres à partir de leur poids sec w_0, la densité étant connue [$d_0 = 1{,}34$ (6)]. Les poids secs sont déterminés par pesée sous vide (10^{-4} mm. de Hg) jusqu'à poids constant à l'aide d'une spirale de quartz de grande sensibilité (0,574 mg./mm.) dont les élongations sont mesurées au cathétomètre à 0,005 mm. près (c'est-à-dire $dw_0 = \pm 0{,}003$ mg.) (1). w_0 est de l'ordre de 1 à 2 mg.

3d. Gonflement

Les équilibres de gonflement des fibres étudiées sont mesurés sur des segments de 2 à 3 mm. de longueur. Les portions de fibres sont photographiées à travers un microscope à faible grossissement et les photos sont ensuite agrandies. Pour chaque fibre étudiée, on a pris deux photos de l'échantillon sec puis deux de l'échantillon dans l'eau à 50,0° C, c'est-à-dire à l'état cristallin gonflé. Ensuite, on a élevé lentement la température de de la cellule de mesure [décrite dans un article précédent (1)], de manière à observer la température de rétraction de la fibre. Finalement, on a photographié deux fois l'échantillon totalement fondu à 85,0° C. En mesurant sur les agrandissements les diamètres et longueurs apparents de la fibre et en calculant les volumes en unités arbitraires, on arrive au degré de gonflement v_2^{-1} ou à la fraction de volume v_2 du collagène sec dans le réseau amorphe gonflé:

$$v_2 = V_0/V$$

V_0 étant le volume sec et V le volume gonflé exprimés dans les mêmes unités arbitraires.

Remarquons qu'il est également possible de calculer, à partir de ces agrandissements, le degré de rétraction L_i/L_c. Les valeurs trouvées de cette manière, quoique moins précises, sont en bon accord avec celles obtenues à partir des longueurs L_i et L_c mesurées sur les courbes force-longueur.

4. Résultats expérimentaux

Dans le tableau 1, nous avons rassemblé les différents résultats que l'on obtient par l'étude des courbes force-longueur. Les enregistrements obtenus avec les fibres cristallines permettent la détermination directe de L_c. Ceux obtenus avec les fibres amorphes gonflées (dans l'eau à 85,0° C) sont calculés suivant l'équation [8]; on détermine B et L_i sur le graphique no. 1 où les valeurs de f/TL ont éte portées en fonction de L^{-3}.

Tableau 1

Temps de tannage.	log t	L_c	L_i	L_i/L_c	B
min.	t en min.	cm.	cm.		dynes/°cm.
5	0,699	8,70	2,211	0,2542	0,018
10	1,000	9,10	2,005	0,2204	1,43
15	1,176	10,05	2,137	0,2126	1,01
30	1,477	8,25	1,720	0,2085	2,63
60	1,778	8,60	1,830	0,2120	4,38
120	2,079	9,45	1,976	0,2091	6,61
300	2,477	9,10	1,997	0,2190	2,55
600	2,778	9,475	2,064	0,2179	6,32
900	2,954	10,75	2,404	0,2236	7,70
3.000	3,477	9,15	2,284	0,2496	3,80
15.000	4,176	8,83	2,084	0,2360	6,12

Combinés avec les résultats des mesures de gonflement et des poids secs, les valeurs de L_i/L_c et de B permettent le calcul de L_{i0}/L_c et des concentrations en liens intermoléculaires $\nu\langle\alpha\rangle_0^2/N_a V_0$. Les résultats de ces mesures et de ces calculs sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 2

Temps de tannage.	$w_0 \times 10^3$	v_2	$\left\{\frac{\nu\langle\alpha\rangle_0^2}{N_a V_0}\right\} \times 10^6$	$\left\{\frac{\nu\langle\alpha\rangle_0^2}{N_a V_0}\right\}^{\frac{1}{2}} \times 10^3$	L_{i0}/L_c
min.	gr.		mole/cc.	(mole/cc.)$^{1/2}$	
5	0,448	0,180	1,02	1,00	0,143
10	0,924	0,240	37,8	6,22	0,137
15	0,631	0,265	48,5	6,96	0,137
30	0,654	0,288	83,7	9,15	0,138
60	0,976	0,305	109,8	10,48	0,143
120	1,538	0,353	135,0	11,62	0,148
300	0,563	0,407	160,0	12,65	0,163
600	1,355	0,420	179,8	13,41	0,163
900	1,992	0,446	210,1	14,50	0,171
3.000	0,781	0,468	246,7	15,70	0,194
15.000	1,102	0,627	284,9	16,88	0,202

Voyons quelle est la signification de ces résultats.

Nous remarquerons tout d'abord que la concentration en liens intermoléculaires dans les fibres étudiées est proportionnelle au logarithme du temps de tannage, ainsi que le montre le graphique no. 2. Rien ne peut cependant être conclu de ce résultat en vue d'élucider le mécanisme chimique du tannage. La cinétique de ce processus est en effet

réglée par la vitesse de diffusion de la quinone dans les fibres et des vitesses de réactions variables suivant les groupements de la protéine qui réagissent.

Dans le graphique no. 3, nous avons porté les valeurs des degrés de rétraction des fibres gonflées et sèches en fonction du logarithme du temps de tannage. On voit que, pour les fibres gonflées dans l'eau en excès, le degré

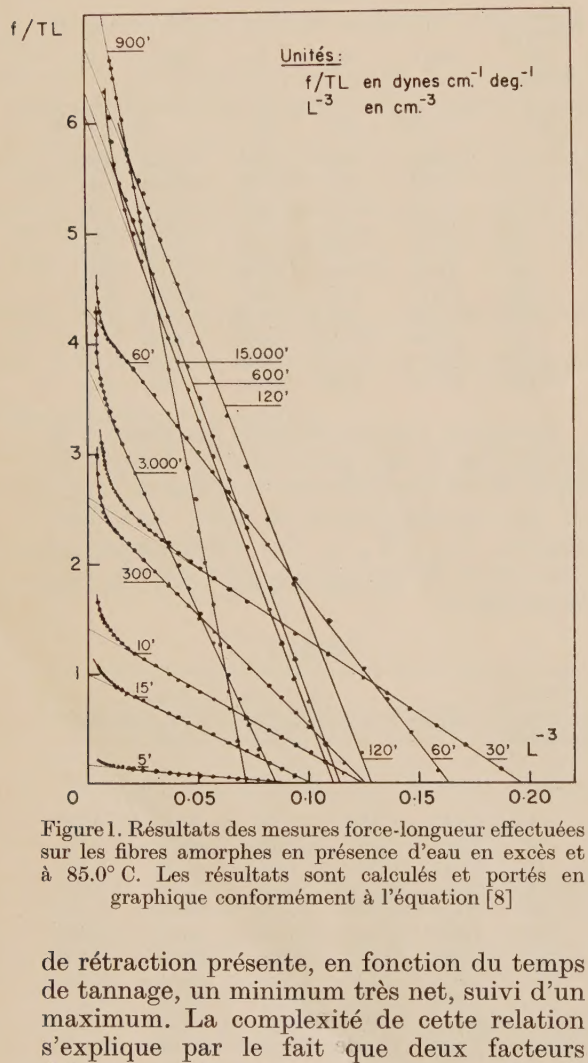


Figure 1. Résultats des mesures force-longueur effectuées sur les fibres amorphes en présence d'eau en excès et à 85.0° C. Les résultats sont calculés et portés en graphique conformément à l'équation [8]

de rétraction présente, en fonction du temps de tannage, un minimum très net, suivi d'un maximum. La complexité de cette relation s'explique par le fait que deux facteurs déterminent la longueur isotrope gonflée L_i des fibres. L_i augmente avec le degré de gonflement qui est lui-même d'autant plus élevé que la concentration en liens intermoléculaires dans la fibre est faible, et donc que le tannage est peu poussé; par contre, L_{i0} et L_i doivent augmenter avec la concentration en liens intermoléculaires et donc avec le degré de tannage. Cette interprétation est confirmée par le fait que les degrés de rétraction L_{i0}/L_c que présenteraient les fibres sèches augmentent continuellement avec temps de tannage ainsi que le montre même graphique.

Enfin, dans le graphique no. 4, nous avo porté les valeurs de L_{i0}/L_c en fonction la racine carrée de la concentration en lie intermoléculaires $[\nu\langle\alpha\rangle_0^2/N_a V_0]^{1/2}$. Le deg de rétraction augmente, comme on le vo de manière continue avec cette quantité po

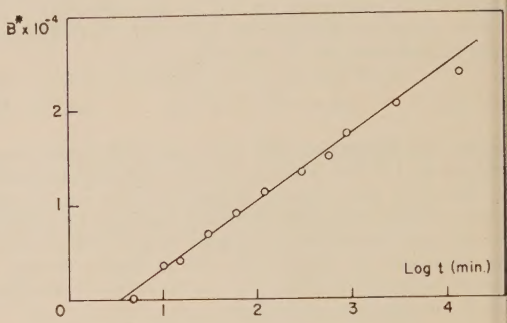


Fig. 2. Concentration en liens intermoléculaires dans fibres étudiées $\left(\text{plus exactement } B^* = R\,\frac{\nu\langle\alpha\rangle_0^2}{N_a V_0}\right)$ fonction du logarithme du temps de tannage

finalement lui être proportionnel. Sur même graphique, nous avons tracé, passa par l'origine, l'asymptote à cette relati empirique.

Suivant les considérations théoriques q nous avons faites au début de cet article, nous est possible de calculer, à partir de pente de cette asymptote, la valeur de constante $k = [\langle r_0^2\rangle/M]^{1/2}$ caractérisant configuration des molécules de collagène da l'état amorphe isotrope (en ignorant tout poids moléculaire de cette protéine). prenant pour le nombre de chaînes traversa une section de 1 cm² de fibre cristalli $\sigma'/A_{c0} = 1{,}6\ 10^{14}$ chaînes cm^{-2} [valeur calcul sur la base des données cristallographiqu de *Bear* (7)], on trouve:

$$k = [\langle r_0^2\rangle/M]^{1/2} = 4{,}7 \cdot 10^{-9}$$

(pente de l'asymptote = 11,7; d_0 = 1,34).

Cette constante caractéristique des mo cules de collagène pourrait être détermin à partir de mesures de la viscosité et de diffusion de la lumière par des solutions collagène. Nous avons vainement recherc si de telles mesures avaient été rapporté dans la littérature. Signalons cependant q *Gouinlock*, *Flory* et *Scheraga* ont étudié propriétés des solutions diluées de fractio de gélatine (8). La gélatine étant un prod polydispersé provenant de l'hydrolyse collagène, on doit s'attendre à ce que l'étu

de différentes fractions conduise à une valeur unique de la quantité $[\langle r_0^2\rangle/M]^{1/2}$ en accord avec notre résultat, pour autant que les molécules de gélatine et de collagène se comportent comme des chaînes linéaires flexibles. Les mesures de *Gouinlock* et al. montrent que les molécules de gélatine en solution se comportent bien de cette manière; leur configuration est caractérisée par la valeur suivante de k:

$$k = [\langle r_0^2\rangle/M]^{1/2} = 7{,}35 \cdot 10^{-9}\,.$$

Notre valeur de k, bien que nettement plus petite que celle rapportée par *Gouinlock* et al.,

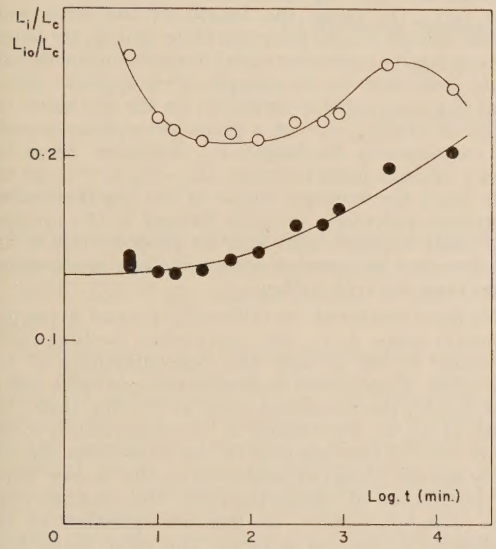


Fig. 3. Degré de rétraction des fibres en fonction du logarithme du temps de tannage (minutes). ○ Degré de rétraction des fibres gonflées dans l'eau: L_i/L_c. ● Degré de rétraction des fibres sèches: L_{io}/L_c.

est cependant acceptable. Son ordre de grandeur est parfaitement correct: elle est plus grande que celle que l'on calcule en supposant qu'il y ait rotation libre autour des liaisons simples dans les chaînes (8), à savoir:

$$k_{\text{rot. libre}} = 3{,}95 \cdot 10^{-9}\,.$$

5. Conclusions

Il est remarquable de constater que de simples mesures de dimensions macroscopiques faites sur des fibres pontées à l'état cristallin, combinées avec des mesures de gonflement et d'élasticité, nous permettent de déduire, sinon la valeur correcte, du moins l'ordre de grandeur de la constante $k = [\langle r_0^2\rangle/M]^{1/2}$ caractérisant la configuration des molécules de collagène dans l'état amorphe. On ne peut trouver que l'ordre de grandeur de k étant données les hypothèses intervenant dans la théorie et la nécessité d'introduire dans le calcul une valeur expérimentale encore incertaine, à savoir la valeur de σ'/A_{c0}.

Voyons quelles sont les hypothèses faites dans la théorie:

- Pour déduire l'équation [1] *Flory* a recours au modèle de la pelote statistique avec distribution gaussienne des segments autour du centre de gravité de la pelote.
- σ' est défini comme étant le nombre de vecteurs-chaînes σ traversant un plan perpendiculaire à l'axe de la fibre isotrope

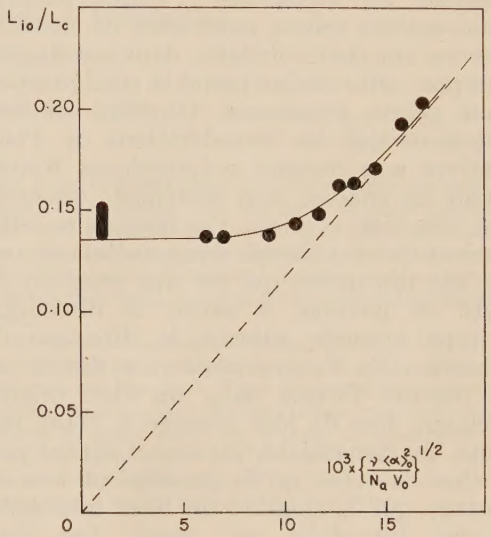


Fig. 4. Degré de rétraction des fibres sèches porté en fonction de la racine carrée de la concentration en liens intermoléculaires (au facteur $\langle\alpha\rangle_0$ près)

multiplié par le rapport $\bar{x}/\langle x^2\rangle^{1/2}$ où $\bar{x}$ est la moyenne des modules des composantes des vecteurs suivant l'axe de la fibre et $\langle x^2\rangle^{1/2}$ la moyenne quadratique des mêmes composantes. Dans le cas des réseaux pontés dans l'état orienté, on suppose que $\bar{x} \cong \langle x^2\rangle^{1/2}$ et l'on identifie σ' au nombre de molécules traversant la section de la fibre cristalline. Il est difficile de dire comment ces approximations affectent notre résultat.

- Il y a lieu de remarquer également que dans la formule [2] reliant les longueurs L_{i0} et L_i à la fraction de volume v_2, on suppose que le gonflement des fibres amorphes est parfaitement isotrope. Ceci n'est pas nécessairement vrai pour le type de réseau polymérique considéré et devrait donc être vérifié.

Une autre approximation, d'ordre expérimental cette fois, est à signaler. On sait que

les fibres cristallines gonflent dans l'eau: les dimensions du cristal changent et les fibres cristallines gonflées sont environ 10% plus longues que lorsqu'elles sont sèches (1). Le problème se pose alors de savoir quelles dimensions cristallines choisir pour les calculs. Pour des raisons de facilité expérimentale nous avons mesuré la longueur L_c des fibres cristallines gonflées. Ceci nous conduit à une erreur possible de 10% (par défaut) sur les valeurs des degrés de rétraction ainsi que sur la constante k.

La valeur trouvée pour $k = [\langle r_0^2 \rangle / M]^{1/2}$ nous permet de conclure que la molécule de collagène est constituée d'unités (résidus amino-acides) reliées entre-elles de manière à former une chaîne linéaire; dans le collagène amorphe, cette chaîne prend la configuration d'une pelote gaussienne. On doit conclure également que les considérations de *Flory* relatives aux réseaux polymériques formés quand les chaînes sont fortement orientées sont très bien vérifiées. Ces réseaux se différencient de ceux formés dans un état isotrope par une dimension qui est une fonction du degré de pontage, à savoir la dimension isotrope mesurée suivant la direction de rétraction. En d'autres mots, nous dirons que les réseaux formés dans un état orienté prennent, lors de leur passage à l'état isotrope, des dimensions qui sont d'autant plus proches de celles qu'ils possédaient lors du pontage que le nombre de liens intermoléculaires introduits est élevé. Les liens introduits sont la mémoire que possède l'échantillon de la déformation qu'il présentait lors du pontage.

Je tiens à remercier Monsieur *J. J. Barbette* pour le soin avec lequel il a effectué une grande partie des mesures rapportées dans ce travail.

Résumé

Une fibre de collagène (tendon de queue de rat) tannée constitue un réseau polymérique cristallin orienté. Lorsqu'on le chauffe en présence d'eau en excès, ce réseau se rétracte et se transforme en un réseau polymérique amorphe gonflé. Le degré de rétraction L_i/L_c (L_i étant la longueur de l'échantillon amorphe isotrope gonflé et L_c sa longueur cristalline) varie avec le degré de pontage des fibres. Deux effets opposés sont à l'origine de cette variation: d'une part, le degré de gonflement v_2^{-1} d'une fibre amorphe et donc la longueur isotrope gonflée L_i diminuent quand le pontage augmente ($L_i = L_{i0}\, v_2^{-1/3}$); d'autre part, la longueur isotrope sèche L_{i0} d'un réseau polymérique formé à l'état orienté doit augmenter proportionnellement à la racine carrée du nombre de liens intermoléculaires présents dans le réseau, ainsi que l'a montré *Flory*.

Nous avons mesuré, sur des fibres tannées différemment, les degrès de rétraction L_i/L_c, les équilibres de gonflement dans l'eau à 85° C et les concentrations en liens intermoléculaires. A partir de ces mesures, nous avons calculé les degrés de rétraction à l'état sec L_{i0}/L_c: les valeurs de L_{i0}/L_c ont été trouvées proportionnelles à la racine carrée des concentrations en ponts (tout au moins avec les fibres fortement tannées) comme le prévoit la théorie. A partir du coefficient de proportionnalité, on a calculé la valeur de la constante $k=[\langle r_0^2 \rangle / M]^{1/2}$ caractéristique de la configuration des chaînes amorphes. La valeur ainsi trouvée à partir de mesures de dimensions macroscopiques est en bon accord avec celle mesurée par *Gouinlock* et al. sur des solutions de gélatine (viscosité et diffusion de la lumière).

Summary

A collagen fibre (rat-tail tendon), when tanned, is a crystalline oriented polymeric network. When heated in excess of water this fibre shrinks and transforms into a swollen amorphous polymeric network. The retraction ratio L_i/L_c (L_i being the length of the amorphous swollen sample in the isotropic state and L_c its length in the crystalline oriented state) depends on the density of the cross-links in the sample. Two opposite effects are at the origin of this variation: on the one hand, the degree of swelling v_2^{-1} of a given amorphous sample, and consequently its length L_i, decreases when the density of cross-links increases ($L_i = L_{i0}\, v_2^{-1/3}$); on the other hand, the isotropic length of the dry (unswollen) amorphous polymeric network formed in the oriented state must increase with and be proportional to the square root of the number of cross-links in the network as has been shown by *Flory*.

We have measured, on differently tanned fibres, the retraction ratios L_i/L_c, the equilibrium swelling ratios in water at 85° C and the concentrations of the cross-links. From these measurements we have calculated L_{i0}/L_c, the retraction ratio in the dry state: the values of L_{i0}/L_c were found to be proportional to the square root of the densities of the cross-links (for the highly tanned fibres) as predicted by the theory. From the coefficient of proportionality the characteristic value $k = [\langle r_0^2 \rangle / M]^{1/3}$ of the configuration of the amorphous chains was deduced. The value found from such measurements of macroscopic dimensions is in good agreement with the value found by *Gouinlock* et al. (viscosity and light scattering on gelatine solutions).

Zusammenfassung

Eine gegerbte Kollagenfaser (Rattenschwanz-Sehne) stellt ein kristallines, orientiertes Polymernetzwerk dar. Beim Erhitzen in Gegenwart von überschüssigem Wasser geht sie unter Kontraktion in ein amorphes, gequollenes Polymernetzwerk über. Der Schrumpfungsgrad L_i/L_c (L_i = Länge des isotropen, gequollenen Fadens, L_c = Länge der kristallinen Faser) ist eine Funktion des Vernetzungsgrades. Zwei Effekte sind für diese Abhängigkeit verantwortlich: erstens nimmt der Quellungsgrad v_2^{-1} des amorphen Fadens und damit seine isotrop-gequollene Länge L_i mit dem Vernetzungsgrad ab ($L_i = L_{i0}\, v_2^{-1/3}$), zweitens muß nach *Flory* die isotrop-trockene Länge L_{i0} eines im orientierten Zustand vernetzten Polymernetzwerkes mit der Quadratwurzel der Vernetzungspunkte zunehmen.

Verschieden gegerbte Fasern wurden untersucht und deren Schrumpfungsgrad L_i/L_c, Quellungsgleichgewicht in Wasser bei 85° C und die Konzentration der Vernetzungspunkte bestimmt. Aus diesen Messungen wurde der Schrumpfungsgrad der trockenen Faser L_{i0}/L_c berechnet und der Theorie entsprechend (zumindest bei den stark gegerbten Fasern) der Quadratwurzel der Konzentration an Brückenbindungen proportional gefunden. Aus dem Proportionalitätsfaktor

wurde die Konstante $k = [\langle r_0^2 \rangle / M]^{1/2}$ bestimmt, welche für die Konfiguration der amorphen Ketten charakteristisch ist. Die so aus makroskopischen Dimensionen abgeleiteten Werte stimmen mit denen von *Gouinlock* et al. aus Viskosität und Lichtstreuung in Gelatinelösungen bestimmten Größen gut überein.

Références

1) *Oth, J. F. M.*, Kolloid-Z. **162**, 124 (1959); **164**, 114 (1959).
2) *Flory, P. J.*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5222 (1956).
3) *Flory, P. J.*, Principles of Polymer Chemistry, Clap. X (Ithaca, N. Y. 1953).
4) *Flory, P. J.*, Principles of Polymer Chemistry, Chap. XI (Ithaca, N. Y. 1953).
5) *Oth, J. F. M.*, Kolloid-Z. **162**, 118 (1959).
6) *Oth, J. F. M.*, (non publié).
7) *Bear, R. S.*, Advanc. Protein Chem. **7**, 69 (1952). *Randall, J. T.*, Nature and Structure of Collagen, p. 247 (London 1953).
8) *Gouinlock, Jr., E. V., P. J. Flory* et *H. A. Scheraga*, J. Polym. Sci. **16**, 383 (1955).

From the Central Laboratory T.N.O., Delft (Netherlands)

The Movement of the Cyclohexyl Group in Glassy Polymers

(A Dynamic Mechanical and Dielectric Investigation)

By Ir. J. Heijboer)*

With 17 figures in 20 details and 2 tables

(Received February 17, 1960)

Introduction

Polymers with cyclohexyl sidegroups show a mechanical dispersion region at about − 80° C for 1 c/s and at about − 25° C for 1,000 c/s.

The existence of such a maximum was first mentioned at the Second Congress on Rheology, viz. for poly(cyclohexyl methacrylate) (1) and for poly(cyclohexyl chloro acrylate) (2). In a previous paper (3) it was shown that this mechanical dispersion is characteristic of the cyclohexyl group. Other cyclohexyl-containing polymers, such as copolymers of cyclohexyl acrylate and even poly(methyl methacrylate) plasticized with dicyclohexyl phthalate, also show the dispersion region. If cyclohexyl is replaced by phenyl, the dispersion disappears (4, 3).

Karpovich (5) and *Lamb* and *Sherwood* (6) observed a dispersion in ultrasonic measurements for liquid cyclohexyl derivatives at about 0.1 Mc/s and room temperature. From the relation between temperature and frequency for the mechanical dispersion it follows that this dispersion in the glassy solid polymers practically coincides with the ultrasonic dispersion in the liquids. In the previous paper (3) it was conjectured that the same molecular mechanism might apply for both dispersions.

For an understanding of the molecular mechanism proposed by the above investigators, a few words ought to be said about the arrangement in space of the atoms of the cyclohexyl ring. The cyclohexyl ring is a saturated ring, containing six carbon atoms. The centres of these carbon atoms are not coplanar. From the orientation of the four bonds of the carbon atom in space it follows that the ring can exist in two types of conformations: the rigid "chair" form and the flexible "boat" form (fig. 1). In general, the chair form is preferred because of its lower energy, so that most of the rings are present in this form (7, 8). In the chair form a distinction can be made between axial C–H bonds, which are parallel to the principal axis of the carbon ring, and equatorial bonds, which make an angle of 109° 28′ with this principal axis. For each ring two chair forms are possible (fig. 2). In changing from one chair form to the other, equatorial bonds become axial bonds and vice versa. If the ring carries e.g. one substituent, the alternative chair forms are not identical, because in one form the substituent is axial, whereas it is equatorial in the other form.

Karpovich, Lamb and *Sherwood* observed the dispersion only for the compounds of which the two chair forms are not identical. When the two chair forms were identical or when one chair form was very improbable because of great steric hindrance, no dispersion was observed. They concluded, therefore, that the perturbation of the equilibrium between the two chair configurations is responsible for the dispersion.

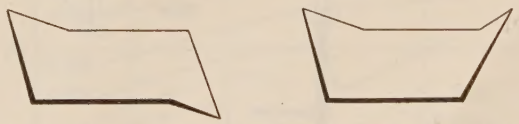


Fig. 1. Chair and boat form of the cyclohexyl ring

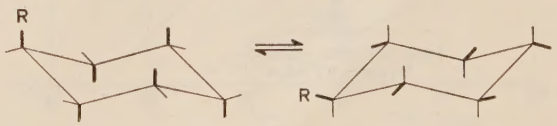


Fig. 2. Two alternative "chair" forms of the cyclohexyl ring

Because of the coincidence of the dispersion in liquids with that in polymers the same mechanism for the dispersion in polymers was suggested: the transition from one chair form to the other. It ought to be mentioned that in polymers one end of the ring is blocked by its connection with the polymer chain (3), so that the detailed movement is slightly different[1]).

*) Presented at the joint autumn meeting of the British Society of Rheology and the Acoustics Group of the Physical Society, London, Sept. 15th, 1959.

[1]) The movement in polymers is illustrated in fig. 15.

As the viscosities of the glassy hard polymers and those of the liquids are extremely different, it would follow that the cyclohexyl dispersion is strikingly independent of the molecular environment.

In the present paper this supposition has been verified by a further study of the effect of the molecular environment in polymers on the mechanical cyclohexyl damping maximum. Moreover, the cyclohexyl ring has been modified by substitution of a hydrogen atom by a methyl group or a chlorine atom. The chlorine-substituted derivatives especially were studied dielectrically. Also in this way, the molecular mechanism suggested previously could be confirmed.

Experimental

In order to determine the mechanical dispersion, damping measurements were performed in two frequency ranges, viz. at about 0.3 to 3 c/s with free torsional vibrations, and at about 200 to 3,000 c/s with forced flexural vibrations. The methods used have been described elsewhere (1). The apparatus is schematically presented in fig. 3. For both methods the same specimen is used, viz. a bar of about 20 cm length, 0.35 cm thickness, and 0.70 cm width. For the low frequency measurement it is placed in a vertical position and fixed at the lower end. Its upper end is connected with a horizontal arm, which can be provided with different weights. In this way different moments of inertia can be applied. The horizontal arms with weights, clamp and specimen are counter-balanced, so that during the measurement no significant tensile force is exerted on the specimen. The oscillating movement of the horizontal arm is recorded on a rotating drum by means of an electric spark and graphite-treated conductive paper. The frequency is calculated from the wavelength of the registered curve, the damping from the attenuation of the amplitude.

In general, three different moments of inertia are used, so that the damping is obtained at three frequencies. The left hand side of fig. 4 shows a typical set of results, namely for poly (cyclohexyl acrylate) at different temperatures.

For the flexural forced vibration the specimen is supported in a horizontal position by two rayon threads just at the location of the nodes. One end of the specimen is excited by an alternating current; the movement of the other end is registered, after amplification, on a voltmeter.

The frequency of the exciting current is varied and the reading of the voltmeter is recorded. The frequency of a vibrational mode is given by the resonance frequency at which the maximum reading of the voltmeter is obtained; the damping is calculated from the width of the resonance curve. In general, not more than three vibration modes can be measured for high damping ($\tan \delta > 0.1$); for low damping, a higher number of modes can be measured.

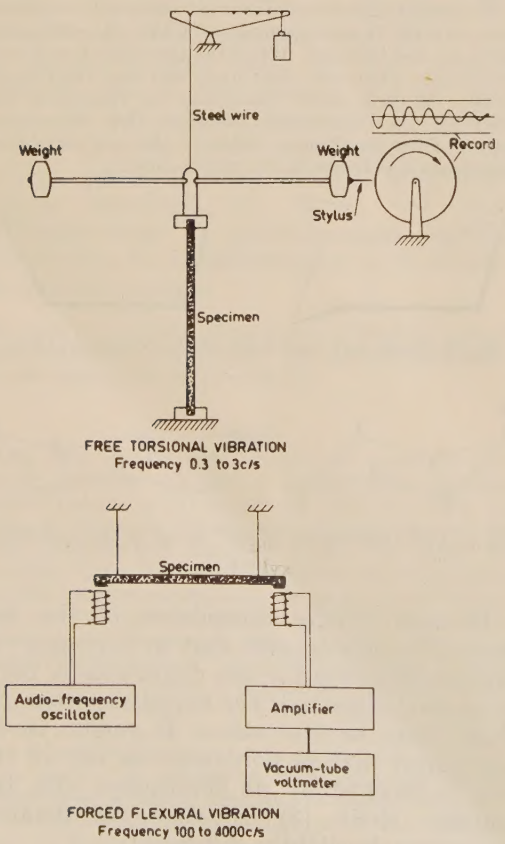


Fig. 3. Diagram of apparatus for vibration measurements

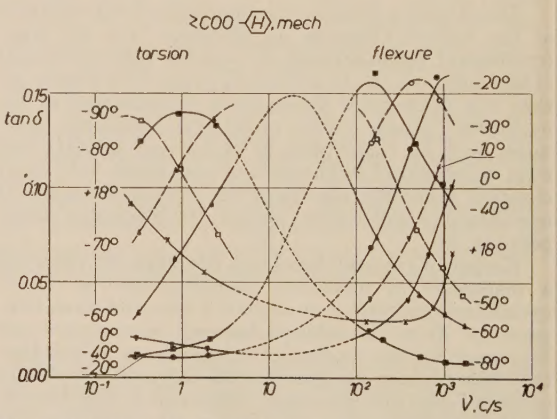


Fig. 4. Mechanical damping of poly(cyclohexyl acrylate) as a function of frequency for different temperatures

The right hand side of fig. 4 gives a typical set of results.

For the dielectric measurements a *Schering* bridge for low voltage (Rohde und Schwarz, München) was used. The frequency could be varied from 45 c/s to 300 kc/s. The specimens were thin discs of about 1 mm thickness.

Description of the Cyclohexyl Peak

Fig. 4 shows the damping of poly(cyclohexyl acrylate) ($\lesssim COOC_6H_{11}$)[2]) for the two frequency ranges, combined in one graph. With increasing temperature the damping peak shifts through the measuring range from

[2]) The main chain is indicated by the symbol $\lesssim$.

the left to the right hand side. The height of the peak depends only slightly on the temperature.

At 18° C the main peak, associated with the transition from glass to rubber, enters from the left hand side.

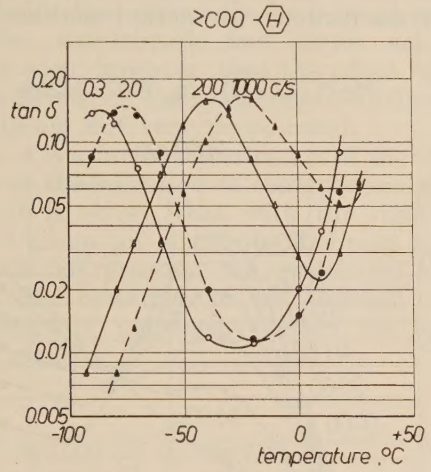


Fig. 5. Mechanical damping of poly(cyclohexyl acrylate) as a function of temperature for different frequencies

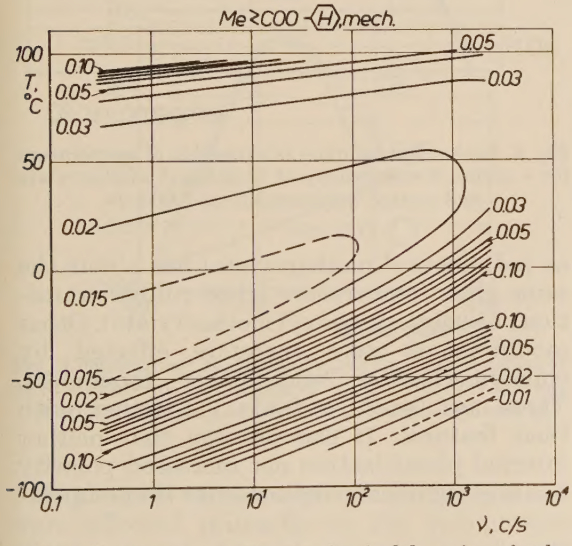


Fig. 6. Contour map of the mechanical damping of poly-(cyclohexyl methacrylate)

The poly(cyclohexyl acrylate) maximum is rather narrow for a secondary mechanical damping maximum; its half width is about 2.1 decade, whereas e. g. the half width of the secondary damping maximum of poly(methyl methacrylate) is about 6 decades[3]). That means that the molecular mechanism of the cyclohexyl maximum has a narrower distribution of relaxation times than the other secondary processes. However, the half width of the peak for a process with one relaxation time is only 1.16 decade, so the cyclohexyl peak is still much broader, and there still is a spectrum of relaxation times.

As it is experimentally much easier to vary the temperature than the frequency, the damping is generally represented as a function of temperature. This is done for four constant frequencies in fig. 5. The curves are derived from fig. 4. The damping is plotted on a logarithmic scale; by doing so

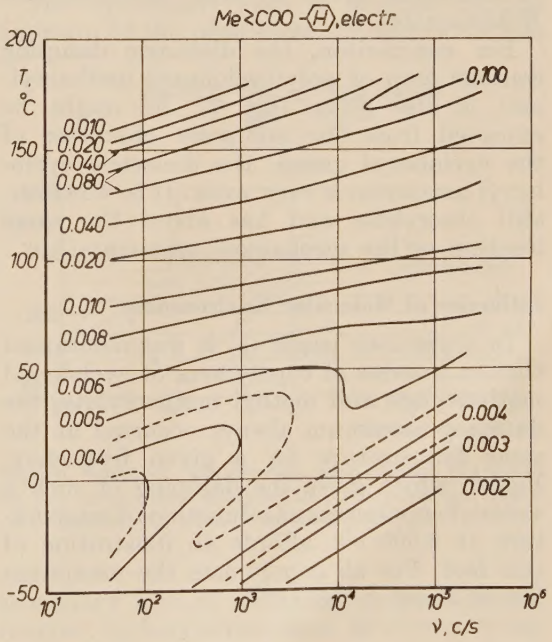


Fig. 7. Contour map of the dielectric damping of poly-(cyclohexyl methacrylate)

In the intermediate frequency range the most probable damping values are represented by dotted lines. It must be admitted that in this region there remains some uncertainty; it can be seen, however, that low and high frequency values of the damping can be connected satisfactorily. This means that for this polymer in the glassy state the damping in shear is not very different from the damping in flexure.

the slopes of the curves are often linear over a long range.

Damping is described in the most complete manner by a contour map. In such a map, curves of a series of values of constant damping are represented as a function of

[3]) The half width of the damping maximum o amorphous polymers corresponding to the transition from glass to rubber, is often about 2 or 3 decades (9, 10).

temperature and frequency. Such contour maps are usual for the representation of dielectrical damping [see e. g. (11) and (12)].

Fig. 6 shows the contour map of the mechanical damping of poly(cyclohexyl methacrylate) (Me ≤ $COOC_6H_{11}$). The cyclohexyl ridge is seen below, whereas in the upper part the slope of the peak related to the glass-rubber transition is just visible.

From the course of the cyclohexyl maximum in the frequency-temperature diagram the activation energy E of the corresponding molecular process can be calculated from the relationship:

$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = \exp \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

For poly(cyclohexyl methacrylate) a value of about $11^1/_2$ kcal/mole was found; from the results previously mentioned for poly(cyclohexyl acrylate) the same value was found. This is in good accordance with the value of 11 kcal/mole, given by *Hoff*, *Robinson* and *Willbourn* (4).

For comparison, the dielectric damping contour map of poly(cyclohexyl methacrylate) is also given (fig. 7). As might be expected from the non-polar character of the cyclohexyl group, the dielectric cyclohexyl maximum is very weak. It is, however, still observable and has about the same location as the mechanical maximum.

Influence of Molecular Environment

In a previous paper (3) it was mentioned that in a series of copolymers of cyclohexyl methacrylate and methyl methacrylate, the damping maximum always occurred at the same temperature for a given frequency. Fig. 8, which gives the damping of such a series of copolymers as a function of temperature at 2,000 c/s, affords an illustration of this fact. For all copolymers the maximum lies at about − 15° C.

The composition of the copolymers is expressed in weight percentage. The increase in damping on the right hand side is caused mainly by the secondary maximum of the methyl methacrylate part.

One might argue that the molecular environment is not changed very much by copolymerization with methyl methacrylate,

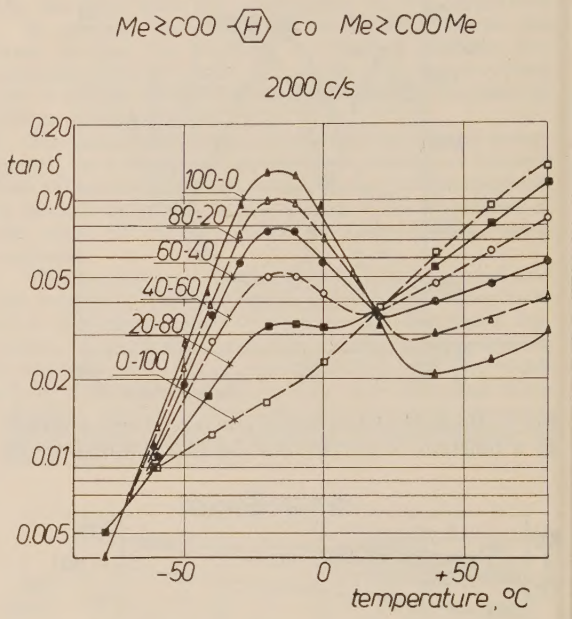


Fig. 8. Mechanical damping as a function of temperature for a series of copolymers of cyclohexyl methacrylate and methyl methacrylate at 2,000 c/s

as poly(methyl methacrylate) has about the same glass temperature (glass-rubber transition) as poly(cyclohexyl methacrylate). Other modifications were therefore effected by copolymerization with other monomers. These are listed in table 1 together with their features. It can be seen that neither internal plasticization nor increased polarity has any significant influence on the tempera-

Table 1

Damping peaks of copolymers of cyclohexyl methacrylate containing 60 weight % of cyclohexyl methacrylate

Comonomer $H_2C = CR_1R_2$	R_1	R_2	Feature	Density	Damping Maximum at 200 c/s		at 1,000 c/s	
				d at 20° C	location ° C	height tan δ	location ° C	height tan δ
methyl methacrylate	Me	COOMe	about equal T_g	1.126	— 38	0.067	— 23	0.066
ethyl methacrylate	Me	COOEt	internal plasticization (lower T_g)	1.106	— 38	0.074	— 21	0.075
n butyl methacrylate	Me	COOnBu	ditto	1.108	— 39	0.079	— 23	0.081
phenyl methacrylate	Me	COOPh	stiff, bulky side group (about equal T_g)	1.137	— 39	0.070	— 23	0.070
acrylonitrile	H	CN	high polarity	1.102	— 38	0.078	— 21	0.079
acrylic acid	H	COOH	high polarity	1.190	— 39	0.075	— 20	0.077

ture location of the peak. The vicinity of the stiff phenyl group near the cyclohexyl group has no effect either.

It is impossible to draw detailed conclusions concerning the height of the peak as other weak secondary processes may contribute to the damping in this region. This holds true especially for n-butyl methacrylate, acrylonitrile and acrylic acid. It can be seen, however, that the effect of the modifications on the cyclohexyl contribution is certainly not very pronounced.

Fig. 9 is a further illustration of the slight effect of the variation of comonomers. Once more it is shown that with the rigid flat phenyl group an analogous damping maximum is not present; the cyclohexyl maximum has certainly to be ascribed to a possibility of movement within the cyclohexyl group.

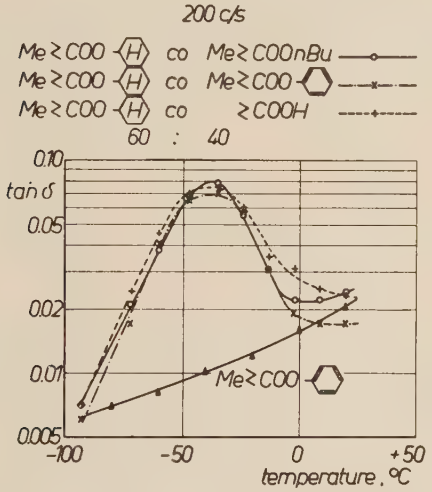


Fig. 9. Mechanical damping of copolymers of cyclohexyl methacrylate as a function of temperature at 200 c/s (also the damping of poly(phenyl methacrylate) is indicated)

In the previous examples the modifications were effected primarily in the side groups of the polymer; however, we can also change the main chain. If the methyl groups on the main chain are replaced by chlorine atoms, an appreciable stiffening results. *Hoff, Robinson* and *Willbourn* (4) have shown that for the resulting polymer, poly(cyclohexyl chloracrylate), Cl ≷ $COOC_6H_{11}$, the cyclohexyl-peak is found at the same temperature. In contrast, if the methyl groups on the main chain are replaced by hydrogen atoms, the steric hindrance for the rotation along the main chain is reduced so effectively that the glass temperature drops about 100° C. This was stated by *Jenckel* already in 1942 (13). The peak for the corresponding polymer poly(cyclohexyl acrylate) has been discussed earlier in this report and again the location was the same as for the cyclohexyl methacrylates.

Two ways of plasticizing were mentioned previously: introduction of flexible non-polar side groups and increasing main chain flexibility. As these variations are effected within the polymer molecule, this is called internal plasticization. The other type of plasticization, external plasticization, is obtained by adding a low molecular weight material, the plasticizer, which penetrates between the polymer chains. Fig. 10 shows the effect of the common plasticizer dibutyl phthalate in a copolymer of cyclohexyl methacrylate. For this example a frequency of 1 c/s has been taken, as at 1,000 c/s the cyclohexyl peak is influenced by the peak related to the glass-rubber transition.

The cyclohexyl peak is lowered by the addition of the plasticizer. The effect on the

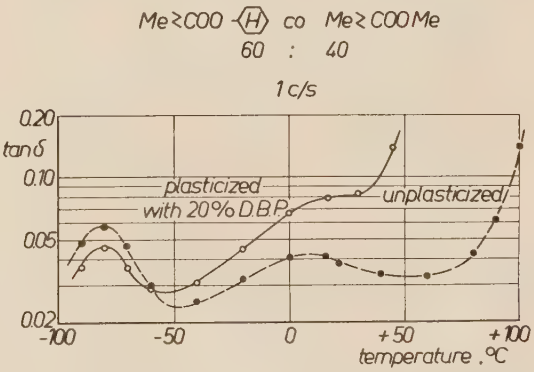


Fig. 10. Effect of plasticization with dibutyl phthalate on the mechanical damping of poly(cyclohexyl methacrylate CO methyl methacrylate) at 1 c/s

secondary methyl methacrylate peak is just inverse: its height increases. Moreover, it can be seen that the glass-rubber transition drops about 50° C.

So far the work being reported has dealt mainly with the location of the cyclohexyl peaks in the temperature-frequency diagram. The study of the height may be complicated by other processes which give rise to damping. In fig. 11 some examples are presented which are probably not disturbed by this effect, as the corresponding polymers containing methyl instead of cyclohexyl have no significant damping in the region of the cyclohexyl maximum.

It can be seen that for the series of copolymers of cyclohexyl methacrylate and methyl methacrylate the height is, to a good approximation, proportional to the cyclohexyl content. Addition of the external plasticizer dibutyl phthalate, however, depresses the maximum by an amount more than that corresponding to the decrease in cyclohexyl concentration. This might be due to a smaller contribution of a given molecular movement to the mechanical damping, caused by the smaller local viscosity.

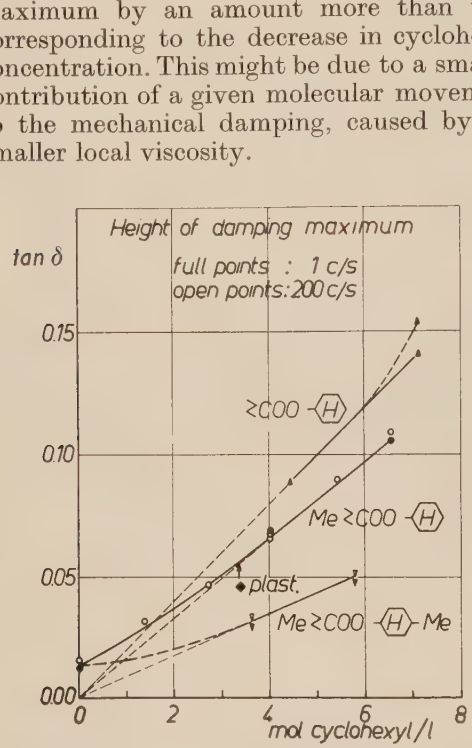


Fig. 11. Height of the mechanical cyclohexyl damping maximum as a function of the cyclohexyl concentration for copolymers of methyl methacrylate. The comonomer link is indicated. Open points: 200 c/s. Filled points: 1 c/s

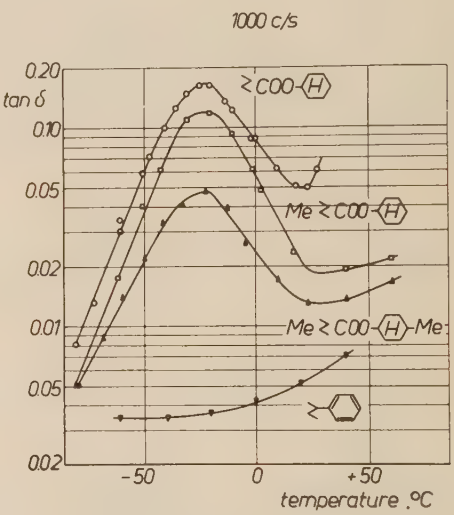


Fig. 12. Comparison of the mechanical damping of poly (cyclohexyl acrylate), poly(cyclohexyl methacrylate) poly(4-methylcyclohexyl methacrylate) and poly styrene at 1,000 c/s

Proportionality with the cyclohexyl content also holds true for the cyclohexyl acrylates; here, however, the peaks are about 20% higher than for the cyclohexyl methacrylates. The reason is not quite clear; it may be that the movement is somewhat more extended by the more flexible main chain.

Influence of Substitution of the Cyclohexyl Ring

In fig. 11 a few additional points are given for the methyl-substituted cyclohexyl ring. There are two 4-methyl cyclohexyl methacrylates: cis and trans. No attempt was made to separate these two chemical compounds; the data refer therefore to a cis-trans mixture of unknown composition.

The height of the peak is again proportional to the cyclohexyl content. The peak is much lower for the methyl-substituted cyclohexyl rings than for the unsubstituted ones. In the first instance one would expect a higher damp ing peak, as a greater molecular environmen will be disturbed by the movement of the methyl-substituted ring. The most probable explanation is that only a fraction of the rings can partake in the movement, the other rings being completely blocked by steric hindrance of the surroundings. In so far as the rings can partake, the molecular move ment has the same potential barrier, since the shift of the damping peak in the tempera ture-frequency diagram is again the same

The peak is again found at the same tempe rature as is shown in fig. 12 for 1,000 c/s. A similar result does not hold true, however for the chlorine-substituted cyclohexyl ring as is shown in fig. 13 for poly(4-chlorocyclo hexyl methacrylate) and poly(2-chlorocyclo hexyl methacrylate). Here the temperatur of the peak is about 15° higher than for th cyclohexyl peak. The height is less depresse than for the methyl-substituted ring, but i still appreciably lower than for the cyclo hexyl ring.

The peak for the 2-substituted derivativ gives the impression of being composed of main peak with a maximum at −18° (as fo the 4-substituted derivative) and a sma peak with a maximum at the same place a the normal cyclohexyl peak.

These chlorine-substituted polymers wer especially prepared for a dielectric study c

the movement of the cyclohexyl ring. In poly(cyclohexyl methacrylate) a very weak dielectric loss maximum was found at the same frequency as the mechanical dispersion (fig. 7). For the polar chlorine-substituted derivatives a much more pronounced damping maximum might be expected.

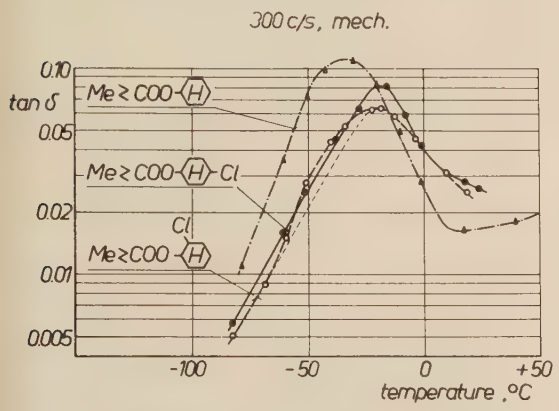


Fig. 13. Mechanical damping of poly(cyclohexyl methacrylate), poly(4-chlorocyclohexyl methacrylate) and poly(2-chlorocyclohexyl methacrylate) as a function of temperature at 300 c/s

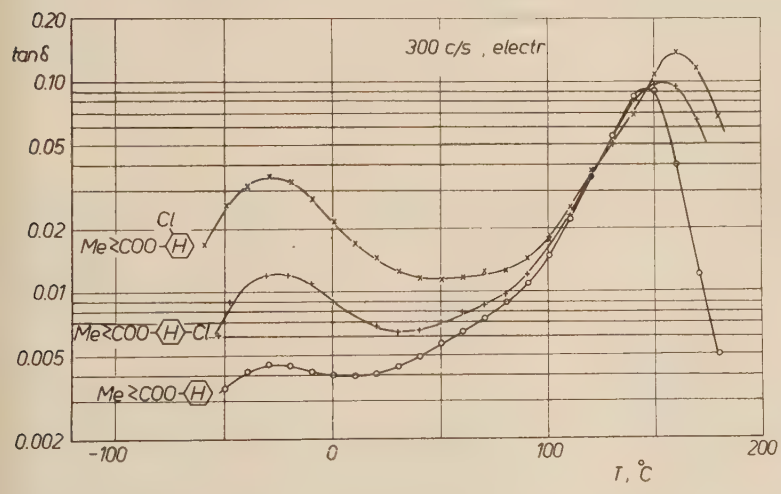


Fig. 14. Electrical damping of poly(cyclohexyl methacrylate), poly(4-chlorocyclohexyl methacrylate) and poly(2-chlorocyclohexyl methacrylate) as a function of temperature at 300 c/s

Fig. 14 gives the electrical analogue of the mechanical damping of fig. 13 (same materials, same frequency). All polymers show clearly the cyclohexyl maximum. There are, however, two differences between the dielectrical and the mechanical damping: the location and the height of the maxima. The electrical damping peaks lie all at the same temperature, which coincides with the temperature for the mechanical peak of the normal cyclohexyl derivatives. The activation energy found from the dielectric peaks is also about $11^1/_2$ kcal/mole, so there is no doubt that the same molecular process is involved.

The mutual height provides an interesting confirmation of the proposed molecular mechanism. This is illustrated by fig. 15, which shows the molecular models of the trans-4-chlorocyclohexyl-oxycarbonyl group in the two "chair" conformations. This model also gives an impression of the movement which takes place at the transition from one chair form to another: in the polymer the oxycarbonyl group is fixed to the polymer chain and so this group remains in about the same position as indicated in the figure. It can be seen that at the transition the position of the C – Cl-bond in space changes only slightly for the 4-substituted derivative, whereas it changes greatly for the 2-derivative. In accordance with this difference the dielectrical peak for the 2-substituted ring is much higher than for the 4-substituted ring. This is considered to be a strong argument in favour of the suggested molecular mechanism relating to the cyclohexyl damping peak.

Concerning the difference in location of the mechanical and the dielectrical damping peak, it may be mentioned that this is also found for the secondary maximum of polymethacrylates (14). Here the difference amounts to about 15 to 20° C; again the mechanical peak is found at the higher temperature (this temperature difference corresponds to a factor of about 4 in frequency). This difference is probably associated with the manner of attack of the field on the group: the group is directly attacked by the electrical field in its polar part, whereas with the mechanical deformation the force propagates along the atoms and the redistribution may take a longer time.

Further confirmation of the molecular mechanism, related to the cyclohexyl peak, is obtained from the study of the damping of poly(methyl methacrylate), plasticized with cyclohexyl chloride, cyclohexyl bromide and 1,1-dichlorocyclohexane, respectively. The results for 1 c/s are represented in fig. 16. Cyclohexyl chloride and cyclohexyl bromide give rise to a small damping peak in the

vicinity of the normal cyclohexyl damping maximum. For 1,1-dichlorocyclohexane, however, no such peak is observed. For the latter compound both chair conformations are identical, in contrast with those of the former compounds. As in the ultrasonic measurements, only if the two chair conformations are different a damping peak is found.

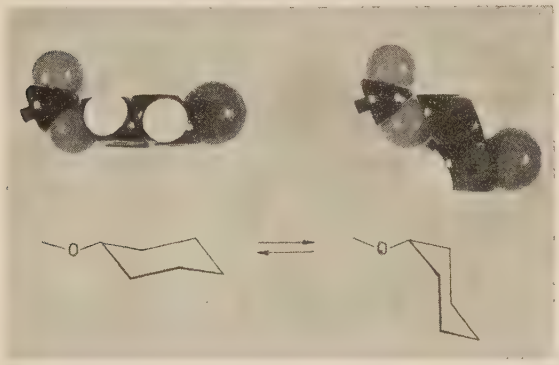


Fig. 15. Molecular model of the two alternative "chair" forms of the trans-4-chlorocyclohexyl-oxycarbonyl group. Only half of the substituents are indicated (equatorial substituents on right, axial ones on left)

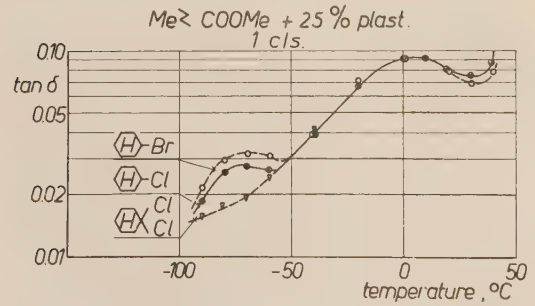


Fig. 16. The mechanical damping of poly(methyl methacrylate) plasticized with cyclohexyl bromide, cyclohexyl chloride, and 1,1-dichlorocyclohexane; 1 c/s (each 25 weight percent plasticizer)

It may be mentioned that the bromide with the larger substituent gives rise to the larger damping peak. The location of the peak is somewhat influenced by the secondary damping maximum of the poly(methyl methacrylate), which is increased in height and shifted to lower temperature by the plasticizers.

The Dioxan Ring

A preliminary study was made of another type of six-membered ring, the dioxan ring. This ring contains two oxygen atoms and four carbon atoms. When 1,4-dioxan was used as plasticizer in poly(methyl methacrylate), again no indication of a cyclohexyl-type damping peak was found, as might be expected from the identity of the two chair forms.

The other compound investigated is "bisdioxan", the formula of which is given in fig. 17.

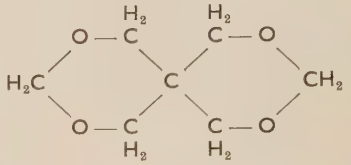


Fig. 17. 2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecane ("bisdioxan")

Dielectric and mechanical loss peaks were found, both located near the cyclohexyl peak. The activation energy was practically the same as for the cyclohexyl peak, viz. 12 to 13 kcal/mole. For this peak, associated with the movement of a polar ring, the electrical maximum was situated at a slightly lower temperature (or higher frequency) than the mechanical peak, the difference on the frequency scale being a factor of about 4. The location of the peak depended slightly on the concentration.

Table 2

Temperature location of "bisdioxan" maxima in poly(methyl methacrylate), plasticized with "bisdioxan"

	mechanical		dielectrical
	1 c/s	1,000 c/s	1,000 c/s
25% "bisdioxan"	— 90° C	— 46° C	—
40% "bisdioxan"	— 85° C	— 38° C	— 47° C

It can be seen from table 2 that the peak is shifted slightly to a lower temperature as compared with the cyclohexyl peaks. The motions of the dioxan ring appear to be influenced by the molecular environment.

Acknowledgement

The author wishes to offer his thanks to Prof. Dr. *A. J. Staverman*, director of the Central Laboratory T.N.O., for promoting this investigation.

The mechanical measurements were performed by Messrs. *C. J. Broeder* and *L. Koot*, and, under the supervision of Mr. *M. Meyer*, by Messrs. *J. P. Bodt* and *P. H. Klootwijk*. The dielectrical measurements were performed by Mrs. *A. E. Douma-Dijkstra*. Their assistance is gratefully acknowledged.

Summary

The mechanical cyclohexyl damping maximum in polymers has been studied further. Torsional deformations in the region of 1 c/s and flexural deformations in the region of 1,000 c/s have been applied. Dielectrical measurements on chlorine-substituted derivatives have also been performed.

The molecular mechanism suggested previously, i.e. the redistribution of the groups over the two chair conformations, is confirmed in several ways:

1. The suggested molecular mechanism was based on the identity of the temperature-frequency location of the mechanical dispersion in polymers and the ultrasonic dispersion in liquids. It is now shown that the mechanical dispersion in polymers is practically independent of molecular environment. Internal and external plasticization as well as increased polarity have no influence on the location of the maximum.

2. If 1,1-dichlorocyclohexane is used as a plasticizer in poly(methyl methacrylate), no dispersion is found, whereas dispersion is found with monochloro and monobromo cyclohexanes. For the first compound the chair conformations are identical.

3. The dielectric damping maximum for poly(2-chloro cyclohexyl methacrylate) is much higher than for poly(4-chlorocyclohexyl methacrylate). This is to be expected from the difference between both derivatives in the steric change of the position of the carbon-chlorine dipole at the chair-chair transition.

The mechanical dispersion region of the polar chlorine-substituted derivatives lies at a somewhat higher temperature than the dielectric dispersion region. The latter coincides with the mechanical dispersion of the nonpolar cyclohexyl rings. The activation energy is the same for all dispersions.

The dioxan ring shows a dispersion analogous to that of the cyclohexyl ring. The dioxan dispersion is, however, more influenced by the molecular environment.

Zusammenfassung

Das mechanische Dämpfungsmaximum der Cyclohexylgruppe in Polymeren wurde weiter untersucht. Torsionschwingungen im Bereich von 1 Hz und Biegeschwingungen im Bereich von 1 kHz wurden angewendet. Weiter wurden dielektrische Messungen an chlorsubstituierten Derivaten durchgeführt.

Der molekulare Mechanismus, der schon früher angenommen wurde, nämlich die Abänderung der Verteilung der Gruppen über die zwei Sesselformen, wurde in mehrfacher Weise sichergestellt.

1. Der vermutete molekulare Mechanismus war auf die Identität der Temperatur-Frequenz-Lage der mechanischen Dispersion in Polymeren und der Ultraschall-Dispersion in Flüssigkeiten begründet. Nun konnte gezeigt werden, daß die mechanische Dispersion in Polymeren von der molekularen Umgebung praktisch unabhängig ist: Innere und äußere Weichmachung wie auch verstärkte Polarität haben keinen Einfluß auf die Lage des Maximums.

2. Wenn 1-1-Dichlorcyclohexan als Weichmacher in Poly(methylmethacrylat) verwendet wird, wird keine Dispersion gefunden, während mit Monochlor- und Monobromcyclohexan Dispersion auftritt. Bei der ersten Verbindung sind die Sesselformen identisch.

3. Das dielektrische Dämpfungsmaximum von Poly-(2-Chlorcyclohexylmethacrylat) ist viel höher als das für Poly(4-Chlorcyclohexylmethacrylat). Dies muß wegen des Unterschiedes zwischen den beiden Derivaten hinsichtlich der sterischen Änderung der Lage des Kohlenstoff-Chlor-Dipols bei der Sessel-Sessel-Umlagerung erwartet werden.

Der mechanische Dämpfungsbereich der polaren chlorsubstituierten Derivate liegt bei etwas höherer Temperatur als der dielektrische Dispersionsbereich. Letzterer fällt mit der mechanischen Dispersion des unpolaren Cyclohexylringes zusammen. Die Aktivierungsenergie ist für alle Dispersionen identisch.

Der Dioxanring zeigt eine zum Cyclohexylring analoge Dispersion. Die Dioxandispersion wird jedoch stärker von der molekularen Umgebung beeinflußt.

References

1) *Heijboer, J., P. Dekking* and *A. J. Staverman*, Proceedings Second International Congress on Rheology, p. 123 (London 1954).
2) *Robinson, D. W.*, ibid, p. 132.
3) *Heijboer, J.*, Kolloid-Z. **148**, 36 (1956).
4) *Hoff, E. A. W., D. W. Robinson* and *A. H. Willbourn*, J. Polymer Sci. **18**, 161 (1955).
5) *Karpovich, J.*, J. Chem. Phys. **22**, 1767 (1954).
6) *Lamb, J.* and *J. Sherwood*, Trans. Faraday Soc. **51**, 1674 (1955).
7) *Beckett, C. W., K. S. Pitzer* and *R. Spitzer*, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2488 (1947).
8) *Hazebroek, P.* and *L. J. Oosterhoff*, Disc. Faraday Soc. **10**, 87 (1951).
9) *Becker, G. W.*, Kolloid-Z. **140**, 1 (1955).
10) *Ferry, J. D.*, in *H. A. Stuart*, Physik der Hochpolymeren, Vol. IV, p. 390 (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956).
11. *Reddish, W.*, Chem. & Ind. (London)**1951**, 1077.
12) *Deutsch, K., E. A. W. Hoff* and *W. Reddish*, J. Polymer Sci. **13**, 565 (1954).
13) *Jenckel, E.*, Kolloid-Z. **100**, 163 (1942).
14) *Heijboer, J.* and *F. Schwarzl*, to appear in: Kunststoffprüfung (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960).

From the Chemical Laboratory, Ochanomizu University, Bunkyo-ku, Tokyo (Japan)

The Effect of Ripple on Monolayers of High Polymers

By Taro Tachibana and Michio Okuda

With 4 figures and 2 tables

(Received February 19, 1960)

Introduction

In the course of our investigation on surface rheology of high polymers, it has been found that surface films of high polymers reduce considerably surface pressure, surface potential and surface elasticity by excitation of ripple and, thereafter, recover gradually their original values by subsequent rest. This phenomenon was most remarkably observed only with a gelified state of monolayers of high polymers. At first it seemed that the observed phenomenon should be

ascribed to the re-adsorption of film molecules displaced from surface phase to underlying water by wave motion of surface.

However, the detailed investigation leads us to consider that the observed effect involves the destruction and its recovery of film structure. A series of observations and the consideration thereupon will be described in the present paper.

Experimental

Materials

Poly-ε-caproamide (nylon 6). The sample (D.P., 76) was furnished kindly from the Research Laboratory of Toyo Rayon Co., and used after washing with water, alcohol and benzene, and drying in vacuum.

Cellulose acetate (The degree of acetylation, 50%, D.P., 218), and polymethyl methacrylate (D.P., 300). Both samples were kindly furnished from the Research Laboratory of Mitsubishi Rayon Co., and used without further purification.

Spreading solutions were a mixed solution of phenol and benzene (1:3 v/v) for nylon 6, aceton for cellulose acetate, and benzene for polymethyl methacrylate.

Procedures and apparatus

General procedures were as follows. Films were spread in usual manner on the surface of distilled water in a *Langmuir* trough, and compressed to a certain area.

After adequate time was allowed for the equilibrium to be attained, ripple was produced on films. For this purpose, an end of a paraffin-coated glass plate (its width 2 cm) attached to an electric tuning fork, was allowed to touch the film surface and vibrated for one minute with a frequency of 50 cycles per second and an amplitude of 0.5 mm. After the cease of ripple, surface pressure, surface potential and surface elasticity were measured with time.

The surface pressure was determined with its accuracy to 0.003 dynes per cm. by the *Wilhelmy* plate method. The surface potential was measured by the vibrating electrode method and its error was within ± 10 mv. The surface elasticity was measured by the surface rheometer devised in our laboratory (1).

All the measurements were made in a closed cabinet, the inside of which, if necessary, was temperature-regulated with the accuracy of ± 1°C.

Results

At first, experiments were made with monolayers of stearic acid. This film at any areas exhibited no change of surface pressure before and after being rippled. This result shows evidently that ripple excited here did not give so violent agitation as for film to allow to dissolve into substrate water.

Next experiments were made with high polymers, such as nylon 6, cellulose acetate and polymethyl methacrylate. It has been found with monolayers of these high polymers that there is a critical gelation area characteristic of such films (2). These values[1]) are 75 Å² for Nylon 6, 280 Å² for cellulose acetate and 75 Å² for polymethyl methacrylate. An effect by ripple was distinctly shown only at areas smaller than such a critical gelation area. Immediately after the cease of ripple, surface pressure, surface potential and surface elasticity decreased considerably and thereafter they recovered gradually with resting time. This observed effect will be denoted "ripple effect" hereafter.

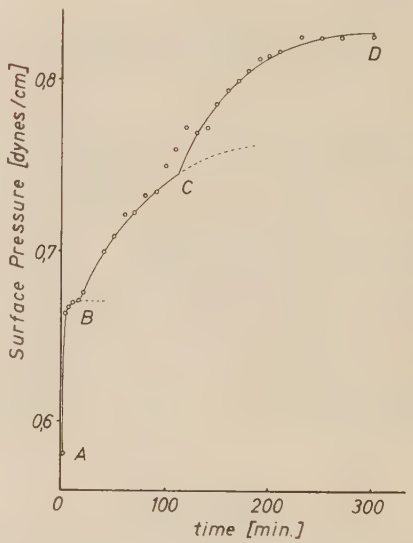


Fig. 1. Recovery curve of surface pressure (nylon 6)

The smaller the area, the more remarkable was the ripple effect. In order to observe the effect clearly and quantitatively, investigation should be necessarily made at an area smaller than the close-packed area (about 40 Å² for nylon 6). Though at such an area the film partially collapses, the mechanism of the ripple effect could be essentially the same as in larger areas where film exists as a homogeneous monolayer.

Though the ripple effect was obtained with all gel films used, experiments were made chiefly with monolayers of nylon 6, which were compressed to a pressure of 2.49 dynes per cm. and an area of 27 Å², and then caused to ripple for one minute. Consequently it was found that the pressure, immediately after the cease of ripple, dropped to about 0.5 dynes per cm. and, thereafter, increased gradually while films

[1]) Film area was represented by a figure per monomer unit.

Table 1

Rate constants in the recovery processes of nylon 6 monolayers

Measurement	Temp. °C	Area Å²	Rate constants 1st process k	1st process X_∞	2nd process k	2nd process X_∞	3rd process k	3rd process X_∞
Pressure	19	27	0.24	0.67	0.021	0.76	0.0016	2.49
Potential	31	27	0.16	119	0.023	129	0.0026	211
	15	24					0.0022	
Elasticity	26	24			0.033	0.119	0.0028	1.28
	35	24					0.0033	

were brought to rest. Similar effect was observed also with surface potential and with surface elasticity, respectively.

These changes in the course of recovery process were plotted in fig. 1, 2 and 3, respectively. From these plots it is seen that

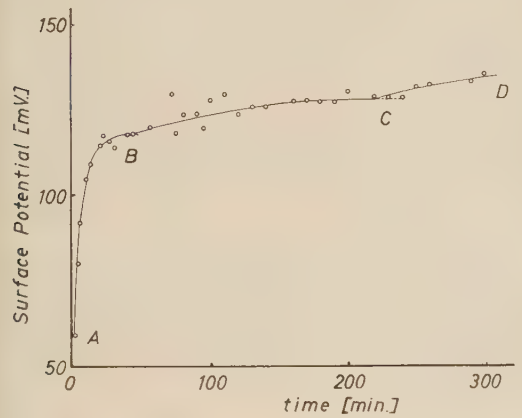


Fig. 2. Recovery curve of surface potential (nylon 6)

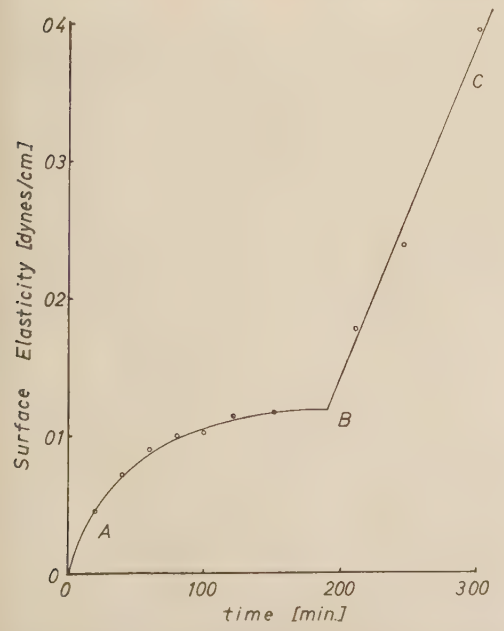


Fig. 3. Recovery curve of surface elasticity (nylon 6)

the recovery curves show two or three breaks in the slope. In other word, the recovery proceeds in two or three processes (*AB*, *BC* and *CD* in fig. 1 and fig. 2, *AB* and *BC* in fig. 3), which take place successively. It is considered that *AB*, *BC* and *CD* parts of fig. 1 and fig. 2 correspond with each other, though not always perfect. It was found that each of these processes is expressed by the first order kinetics as follows:

$$\ln \frac{X_\infty}{X_\infty - X_t} = k_x t \,.$$

where X_t represents surface pressure (F), surface potential (V), or surface elasticity (E) at time t, X_∞ is the maximum X_t value, and k_x is the rate constant in respective case.

The plots showing the linear relationship between $\ln \frac{X_\infty}{X_\infty - X_t}$ and t were abbreviated. The curves[2]) of fig. 1 to 3 were drawn using the values of k_x's and X_∞'s shown in table 1. The result shows that the first order kinetics formulas were fitted to the experimental data.

In contrast with the measurements of surface pressure and surface potential, only two processes were observed from the surface elasticity result. From values of rate constants in table 1, it will be considered that two processes of recovery of elasticity correspond to the second and third process of recovery of pressure and potential, respectively.

Table 2

Rate constants in the recovery processes of elasticity of cellulose acetate and polymethyl methacrylate (PMMA)

Material	Temp. °C	Area Å²	Rate constants 1st process k	2nd process k
Cellulose acetate	15	24	0.021	0.0043
PMMA	16	42	0.014	0.0066

[2]) *BC* curve in fig. 3 shows only initial stage of a recovery process which also is expressed by the first order kinetics.

Similar phenomena were observed also with spread films of cellulose acetate and polymethyl methacrylate. The result was shown only with the recovery of elasticity in table 2.

Further experiments

It is known that the ripple method for measuring surface tension gives the value of static surface tension (3). The ripple method was applied also to the investigation of monolayers, from which the size of film molecule was obtained (4, 5). These facts show that the capillary wave cannot dissolve the surface molecule into the substrate water. The ripple used by us was somewhat stronger than that for measuring the surface tension, so that the effect of gravitational force could not be always neglected. Therefore, one may consider that the ripple gives stirring on surface, allowing the film molecule to escape

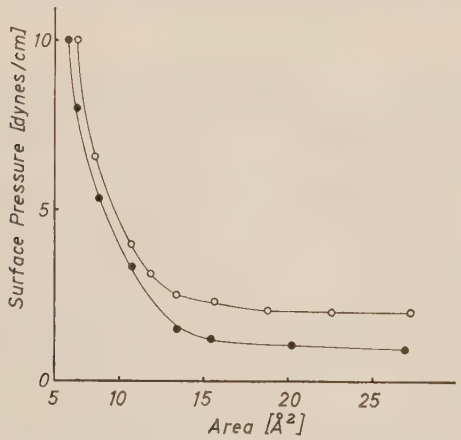


Fig. 4. Force-area curves of rippled and original monolayers of nylon 6. ○ original monolayers; ● rippled monolayers

from surface into substrate water. In order to determine whether or not the film molecules leave the surface layer by ripple, two experiments were carried out as shown below.

a) Nylon 6 monolayers at a pressure of 2 dynes per cm were subjected to ripple for one minute and, immediately after it was allowed to stop, the surface pressure decreased to about 1 dyne per cm. The compression curve started from this pressure, together with the original force-area curve, were represented in fig. 4. It was found that both plots become to fall on almost the same curve as compression proceeds. This result may be taken as an evidence that most of the film molecules remain still on surface even after the surface was subjected to ripple.

b) An experiment was made according to the method of *Kaplan* and *Fraser* (6), who evidenced that the slow expansion of ovalbumin monolayers is due to a progressive migration to the interface of protein which had escaped into the bulk phase at the time of spreading.

In trough, a second movable barrier was interposed between the *Wilhelmy* plate and the original barrier at the opposite end of the trough. The film of nylon 6 was spread then between these two barriers, and compressed until a surface area of 27 Å². At this area, the film was caused to ripple for one minute and, at varying periods thereafter, a barrier was advanced toward the *Wilhelmy* plate and the surface pressure of the outside of the film was noted. With this arrangement, if the increment of surface pressure is observed it could be due to subsequent adsorption at the water surface of molecules initially not there. However, no pressure increase was observed, showing that the dissolution of film molecules into the substrate had not occured at all.

From two experiments above-mentioned it is concluded that the dissolution of film molecule and its subsequent re-adsorption at interface is an unimportant factor in the ripple effect.

Consideration

It should be mentioned that the ripple effect was observed only with gel films which exhibit an elasticity, and that gel films once lost elasticity by mechanical vibration, recover the elasticity gradually during resting time. The observed pressure of gel films involves not only pressure of osmotic nature but also internal stress developed by compression (7). When the mechanical vibration is given to gel films, it would break down internal bondings in them and consequently relax the stress, leading to the decrease of the observed pressure and elasticity. If it is the case, the recovery of the surface pressure and the surface elasticity would be interpreted by assuming that there occurs the recombination of intermolecular bondings in films. The surface potential evidences show that film molecules brought into random orientation by ripple recover a certain orientation.

The molecular mechanism of these recovery processes may be assumed as the re-combina-

tion reaction of knots of a network broken once down, since gel film is considered to consist of a network structure formed by weak bondings between chain molecules. Furthermore, the recovery process of surface potential may be assumed to be the reaction process that electric dipoles allowed to randomly orientate by ripple take a re-orientation in the field of surface forces. In this case, the reciprocal of the rate constant represents an orientation time, the order of which is minutes for the first process (*AB*), ten minutes for the second process (*BC*) and hundred minutes for the third process (*CD*) in fig. 2.

The recovery rate depends upon temperature. Apparent activation energy for the recovery of elasticity was estimated about 3.6 kcal per mole for the second process of fig. 3 from the elasticity data of table 1. Since the energy of hydrogen bondings N – H – O, is 2 to 3 kcal per mole, the present result suggests that the development of elasticity in the second process of fig. 3 may be due to the hydrogen bond formation[3]).

It is a noticeable fact that there appear two or three steps in the recovery process, each of which is represented by the first order kinetics. However, it is difficult to know the molecular mechanism underlying each of these processes. It seems unprobable that these steps are attributed to impurity or molecular weight distribution in film material.

A suggestion may be given as follows. During the first process ($k_1 \doteqdot 10^{-1}$) re-orientation of film molecules occurs and, at the same time, a relatively small number of cross-linkage may be formed between film molecules. In the second process ($k_2 \doteqdot 10^{-2}$), network structures may develop locally here and there in the film, forming islands of network structure. This state corresponds to a two dimensional polycrystalline system. In the third process, ($k_3 \doteqdot 10^{-3}$), these islands may form cross-linkage with each other, leading to a network structure uniformly throughout the whole area of film. This assumption is consistent with the surface potential evidence that surface potential values fluctuate considerably in the first and second process as shown in fig. 2, and give a reliable value only during the third process.

Similar processes may proceed also in the formation of gel in bulk system. Recently, *Watanabe* (8) has found that the thixotropic gel formation of clay and concentrated vanadium pentoxide generally proceeds in two first order processes which take place successively. This fact bears a resemblance of the recovery processes in the ripple effect.

Thus, the ripple effect may be associated with the thixotropic phenomenon in bulk systems. *Goodeve* and *Whitfield* (10) use the term thixotropy to denote the isothermal reversible decrease of viscosity with shear. Thixotropy of monolayers in this sense has already been described by *Joly* (11). According to the original definition of thixotropy introduced by *Freundlich* and *Peterfi* (9), it means a reversible isothermal gel/sol/gel transformation induced by shearing and subsequent rest. On this definition it is said that the ripple effect is a thixotropic phenomenon in surface film.

Summary

It was found that surface films of high polymers on which ripple was produced reduce the surface pressure, surface potential and surface elasticity immediately after the cease of ripple, and recover gradually their original value by subsequent rest. This phenomenon was attributed not to the re-adsorption of film molecules displaced from surface phase into substrate water by wave motion of water, but to a two dimensional gel/sol/gel transformation induced by ripple and subsequent rest (surface thixotropy).

Zusammenfassung

Wenn in Oberflächenfilmen von Hochpolymeren auf Wasser Kräuselung erzeugt wird, sinken der Oberflächendruck, das Oberflächenpotential und die Oberflächenelastizität unmittelbar nach dem Aufhören der Kräuselung ab. Wenn die Filme anschließend in Ruhe gelassen werden, stellen sich die alten Werte allmählich wieder ein. Dieses Phänomen ist nicht auf Re-adsorption von Makromolekeln, die durch die Wellenerregung der Wasserfläche in das Innere des Wassers übergegangen sind, zurückzuführen, sondern sie ist eine zweidimensionale Gel-Sol-Gel-Umwandlung, die durch die Einwirkung der Oberflächenwellen und die folgende Ruhe hervorgerufen wird.

References

1) *Inokuchi, K.*, Bull. Chem. Soc. Japan. **27**, 432 (1954).

2) *Tachibana, T., K. Inokuchi* and *T. Inokuchi*, Kolloid-Z. **167**, 141 (1959).

3) *Adam, N. K.*, The Physics & Chemistry of Surface, 3rd Ed. p. 386 (1941).

4) *Gorter, E.* and *W. A. Seeder*, Kolloid-Z. **58**, 257 (1932).

[3]) Recently, *Kilian* and *Jenckel* [Kolloid-Z., **165**, 25 (1959)] have shown that crystallization behaviors of a polyurethan sample take place through two processes, i. e. the *van der Waals* binding and the hydrogen bridge. It is suggested that these processes may be responsible also for two parts of curve of fig. 3.

5) *Sameshima, J.* and *T. Sasaki*, Bull. Chem. Soc. Japan. **11**, 539, 547 (1936).
6) *Kaplan, J. G.* and *M. J. Fraser*, J. Biol. Chem. **210**, 57 (1954).
7) *Crisp, D. J.*, J. Colloid Sci. **1**, 49, 161 (1946); *Inokuchi, K.*, Bull. Chem. Soc. Japan. **29**, 490 (1956).
8) *Watanabe, T.*, Naturwiss. **45**, 334 (1958).
9) *Freundlich, H.*, Thixotropy, Actualités Scientifiques et Industrielles, No. 267 (Paris 1935).
10) *Goodeve, C. F.* and *G. W. Whitfield*, Trans. Faraday Soc. **34**, 513 (1938).
11) *Joly, M.*, Kolloid-Z. **126**, 35 (1951).

From the Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki, Osaka (Japan)

Dielectric Properties of Emulsions

II. Electrical Conductivities of O/W Emulsions

By Tetsuya Hanai, Naokazu Koizumi, Takeo Sugano and Rempei Gotoh

With 2 figures in 3 details and 1 table

(Received December 8, 1959)

1. Introduction

In the previous study (1) the authors measured the dielectric constants of O/W emulsions, and found that the dependence of the dielectric constants of spherical dispersions on concentration is represented best by the *Bruggeman* equation. They intended, in the present paper, to discuss the dependence of the electrical conductivities of spherical dispersion on concentration.

Several studies have already been carried out on the conductivities of spherical dispersions. *Wagner* (2) showed that, for a random distribution of spherical particles, the conductivity of a dilute dispersion system is given by the following equation:

$$\frac{\varkappa - \varkappa_m}{\varkappa + 2\,\varkappa_m} = \frac{\varkappa_p - \varkappa_m}{\varkappa_p + 2\,\varkappa_m}\,\Phi\,, \qquad [1]$$

where $\varkappa_m$, $\varkappa_p$ and $\varkappa$ are the electrical conductivities of the continuous medium, the disperse phase and the dispersion system respectively, and Φ the volume fraction of the disperse phase. Eq. [1] has a form similar to the following equation which was derived by *Wiener* (3) for the dielectric constant of a dilute dispersion of spherical particles:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\,\varepsilon_m} = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\,\varepsilon_m}\,\Phi\,, \qquad [2]$$

where ε_m, ε_p and ε are the dielectric constants of the continuous medium, the disperse phase and the dispersion system respectively.

On the other hand, it was confirmed in the previous measurements (1) that the dielectric constants measured on O/W emulsions are lower than values predictable from eq. [2], and are in good agreement with values calculated from the following equation derived by *Bruggeman* (4) for a concentrated dispersion:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_p}{\varepsilon_m - \varepsilon_p}\left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon}\right)^{1/3} = 1 - \Phi\,. \qquad [3]$$

Hence it may be expected that the conductivity of a spherical dispersion is expressed better by the following equation similar to eq. [3] rather than by eq. [1]:

$$\frac{\varkappa - \varkappa_p}{\varkappa_m - \varkappa_p}\left(\frac{\varkappa_m}{\varkappa}\right)^{1/3} = 1 - \Phi\,. \qquad [4]$$

Pearce (5) measured at 400 cps the conductivities of the system such that bakelite hemispheres of about 1 inch in diameter are regularly arranged in tap water, volume concentrations of the disperse phase being less than 45%. This system is an analogue to an O/W emulsion in regular arrangement of spherical particles. His data rather fitted to a curve corresponding to eq. [1]. He carried out no experiment on the conductivity of random dispersions of an O/W type such as practical emulsions. Recently *Rue* and *Tobias* (6) observed conductivities of suspensions of glass beads in $ZnBr_2$ solutions, concentrations of the disperse phase being less than 40%. It was shown from their results that the dependence of the conductivity of dispersion systems on volume fraction is represented very well by eq. [4] for a broad distribution of particle sizes. Since the differences between eq. [1] and eq. [4] are expected to become more considerable at concentrations more than 50%, it is desired to obtain experimental data at higher concentrations for the examination of the validity of these formulae.

All the investigators mentioned above carried out their measurements at fixed frequencies. The dependence of conductivities of emulsions on frequency as well as on concentration should be taken into account, since the heterogeneous structure of emulsions may probably give rise to a dielectric dispersion due to the interfacial polarization.

In the present study, electrical conductivities of O/W emulsions were measured over a wide range of concentration and measuring frequency, and were compared with eqs. [1] and [4].

2. Experimental

Apparatus and Measurements. Both conductance and capacitance were measured over a frequency range of 20 cps to 3 mc by means of a conductance-capacitance bridge which was employed in the previous investigation (1). The electrodes of the conductivity cell consisted of platinum wires, and the cell constant was 1.515 cm^{-1}.

Preparation of Emulsions. Two kinds of O/W emulsion (I and II) were prepared for the present measurement. The compositions of them were as follows:

Emulsion I

Water phase: 0.05 N potassium chloride aqueous solution and emulsifier
Oil phase : mixture of nujol and carbon tetrachloride, and emulsifier
(Emulsifier : equal weight mixture of Atlas Powder Co. Span 20 and Tween 20)

Emulsion II

Water phase: 0.05 N potassium chloride aqueous solution and emulsifier
Oil phase : mixture of tetralin and carbon tetrachloride, and emulsifier
(Emulsifier : polyoxyethylene glycol cetylether, $\overline{DP}$ of the polyoxyethylene group = 31.3)

When the water phase without potassium chloride was used, the conductivity $\varkappa_m$ was of the order of 10^{-6} Ω/cm, and was not reproducible throughout the measurements.

Nujol or tetralin was weighted with carbon tetrachloride to the same density as water phase. The concentration of the emulsifier in each phase was 0.5% by weight. No appreciable change of the conductivity in each phase was found on addition of the emulsifier. By shaking the mixtures of water and oil phases, stable emulsions of O/W type were easily obtained up to 80% in volume concentration. The particle size of oil droplets was in a range of 6 to 20 μ in diameter.

3. Results

It was found that the capacitance C of the measuring cell filled with the O/W emulsion shows a remarkable dependence on frequency, while the electrical conductivity remains constant over the whole range of frequency. In fig. 1 are shown the frequency dependence of capacitance and electrical conductivity for emulsion I of 50% in concentration at 25° C. The similar dependence on frequency was found also in emulsion II. Such a frequency dependence of capacitance is expressed by the following empirical formula:

$$C - C_\infty = A\,\omega^{-m}, \qquad [5]$$

where C_∞ is the limiting value of C at high frequencies, A and m the empirical constants, and ω the angular frequency.

The constant m took a value of about 1.8 in both emulsions I and II irrespective of the concentration of emulsions. The value of A increased with increasing conductance of emulsions. The limiting value C_∞ for the present measurement was too small to be subject to the quantitative considerations.

Such a frequency dependence of capacitance was observed also in the previous measurements (1) on dielectric constants of O/W emulsions. This effect may be attributed to the electrode polarization which arises from the electrolytic polarization of ions on the electrode surfaces.

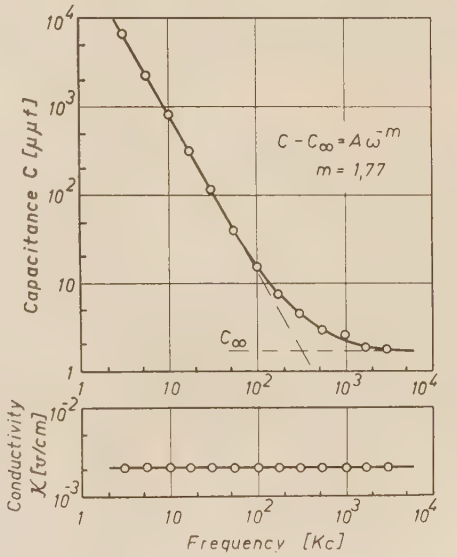


Fig. 1. Frequency dependence of capacitances and electrical conductivities for the O/W emulsion of 50% in concentration at 25° C

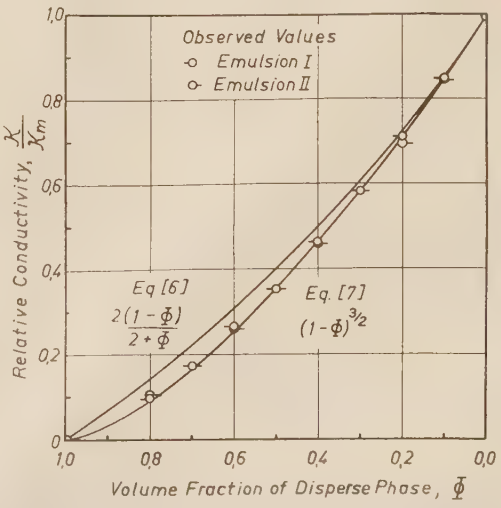


Fig. 2. Concentration dependence of electrical conductivities for the O/W emulsion at 25° C

No dielectric dispersion of the *Maxwell-Wagner* type due to the interfacial polarization was found throughout the present measurements. No appreciable change of the conductivity of emulsions was observed on agitation.

When the measuring electrodes were coated with platinum black, the electrode polarization was practically eliminated and the frequency dependence of capacitance disappeared, while the value of conductance was still the same as the case without coating.

The observed values of the relative conductivity $\varkappa/\varkappa_m$ at various concentrations of emulsions I and II are shown in table 1 and are plotted against the concentration of oil in fig. 2.

Table 1

Electrical conductivities observed and calculated for the O/W emulsion at 25° C

Volume fraction of disperse phase Φ	Relative Conductivity $\varkappa/\varkappa_m$			
	Observed for		Calculated by	
	Emulsion I	Emulsion II	Eq. [6] $\frac{2(1-\Phi)}{2+\Phi}$	Eq. [7] $(1-\Phi)^{3/2}$
0.0	1.000	1.000	1.0000	1.0000
0.1	0.855	0.849	0.8571	0.8538
0.2	0.714	0.694	0.7273	0.7155
0.3	0.584	0.584	0.6087	0.5857
0.4	0.465	0.460	0.5000	0.4648
0.5	0.353	0.354	0.4000	0.3536
0.6	0.268	0.262	0.3077	0.2530
0.7	0.177	0.181	0.2222	0.1643
0.8	0.0995	0.108	0.1429	0.08944
0.85	—	—	0.1053	0.05809
0.9	—	—	0.06897	0.03162
0.95	—	—	0.03390	0.01118
1.0	0.000	0.000	0.00000	0.00000

The electrical conductivity observed for the water phase

$\varkappa_m = 6.129 \times 10^{-3}$ Ʊ/cm for emulsion I.
$\varkappa_m = 6.855 \times 10^{-3}$ Ʊ/cm for emulsion II.

4. Discussion

For the O/W emulsion now under consideration, the conductivity of the continuous medium is much larger than that of the disperse phase, that is, $\varkappa_m \gg \varkappa_p$, so eq. [1] is reduced to:

$$\frac{\varkappa}{\varkappa_m} = \frac{2(1-\Phi)}{2+\Phi}, \qquad [6]$$

and eq. [4] is reduced to:

$$\frac{\varkappa}{\varkappa_m} = (1-\Phi)^{3/2}. \qquad [7]$$

In table 1 and in fig. 2 are shown, too, the theoretical values and curves calculated by eqs. [6] and [7]. From fig. 2 it is concluded that the conductivity of O/W emulsions may be expressed better by eq. [7] than by eq. [6] over the whole range of concentration.

Fricke (7) compared eq. [1] with the observed conductivity of the dog blood and the sand suspensions in salt solutions, and found that eq. [1] does not agree with the observed values. He ascribed this disagreement to the non-spherical shape of dispersed particles, and extended eq. [1] to the dispersion of ellipsoidal particles. Since eq. [1] was derived for dilute systems, it is not reasonable to apply eq. [1] to the concentrated dispersions. Data cited by *Fricke* should be compared with eq. [4] prior to the extention to ellipsoidal dispersions.

It should be remarked that no dielectric dispersion due to the interfacial polarization was observed in the present measurements on O/W emulsions, while several workers (8) observed such dielectric dispersions in W/O emulsions. These experimental facts will be discussed theoretically later.

The authors are grateful to the Ministry of Education for the Research Encouragement Grant in aid of the present work.

Summary

Electrical conductivities of O/W emulsions including KCl in the water phase were measured over a wide range of concentration and at frequencies ranging from 20 cps to 3 mc.

No dielectric dispersion due to the interfacial polarisation was observed in the experimental range of frequency, while the electrode polarization was observed over the present range of frequency.

Experimental results were compared with theoretical values for spherical dispersions. It was concluded that the electrical conductivities of O/W emulsions were expressed fairly well by the equation of the *Bruggeman* type over the whole range of concentration.

Zusammenfassung

Es wurden elektrische Leitfähigkeiten von Öl-Wasser-Emulsionen, die KCl in der Wasserphase enthielten, über einen weiten Konzentrationsbereich und für Frequenzen von 20 Hz bis 3 MHz gemessen.

Keinerlei Dispersion entsprechend der Grenzflächenpolarisation wurde in diesem Frequenzbereich beobachtet, während Elektrodenpolarisation über den ganzen Frequenzbereich auftrat.

Die experimentellen Werte wurden verglichen mit theoretischen Werten für kugelige Dispersionen. Die elektrische Leitfähigkeit von Öl-Wasser-Emulsionen läßt sich für den ganzen Konzentrationsbereich ziemlich gut mit der Gleichung vom Typus *Bruggeman* darstellen.

References

1) *Hanai, T., N. Koizumi* and *R. Gotoh*, Kolloid-Z. 167, 41 (1959).

2) *Wagner, K. W.*, Arch. Elektrotechn. 2, 371 (1914).

3) *Wiener, O.*, Abh. Math. Phys. Kl. Sächs. Ges. Wiss. **32**, 509 (1912).
4) *Bruggeman, D. A. G.*, Ann. Physik **24**, 636 (1935).
5) *Pearce, C. A. R.*, Brit. J. Appl. Phys. **6**, 113 (1955).
6) *Rue, R. E. D. L.* and *C. W. Tobias*, J. Electrochem. Soc. **106**, 827 (1959).
7) *Fricke, H.*, Phys. Rev. **24**, 575 (1924).
8) *Sillars, R. W.*, J. Inst. Elec. Engrs. (London) **80**, 378 (1937); *Kharadly, M. M. Z.* and *W. Jackson*, Proc. Inst. Elec. Engrs. (London) **100**, (III), 199 (1953); *Dryden, J. S.* and *R. J. Meakins*, Proc. Phys. Soc. **70B**, 427 (1957).

From the Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki, Osaka (Japan)

Theory of the Dielectric Dispersion due to the Interfacial Polarization and its Application to Emulsions

By Tetsuya Hanai

With 3 figures and 4 tables

(Received February 15, 1960)

List of Symbols

ε, $\varkappa$, ε^*, $\varkappa^*$, γ: the dielectric constant, the electrical conductivity, the complex dielectric constant, the complex conductivity and the imaginary part of the complex dielectric constant[1]) of the dispersion system respectively.

Symbols with the subscript m or p such as ε_m, $\varkappa_m$, $\varepsilon_m{}^*$, $\varkappa_m{}^*$ and γ_m or ε_p, $\varkappa_p$, $\varepsilon_p{}^*$, $\varkappa_p{}^*$ and γ_p, refer to the continuous medium or to the disperse phase respectively.

ω: the angular frequency.

Among these quantities there hold the following relations:

$$\varepsilon^* = \frac{q}{j\omega}\varkappa^* = \varepsilon + \frac{q}{j\omega}\varkappa = \varepsilon - j\gamma\,, \qquad [1]$$

$$\varepsilon_m{}^* = \frac{q}{j\omega}\varkappa_m{}^* = \varepsilon_m + \frac{q}{j\omega}\varkappa_m = \varepsilon_m - j\gamma_m \qquad [2]$$

and

$$\varepsilon_p{}^* = \frac{q}{j\omega}\varkappa_p{}^* = \varepsilon_p + \frac{q}{j\omega}\varkappa_p = \varepsilon_p - j\gamma_p\,, \qquad [3]$$

where $j = \sqrt{-1}$, numerical factor $q = 112.94 \times 10^{11}$ and the conductivities are expressed in $\mho$/cm units.

Φ: the volume fraction of the disperse phase.

ε_h, ε_l: the limiting values of ε at higher and lower frequencies respectively.

$\varkappa_h$, $\varkappa_l$: the limiting values of $\varkappa$ at higher and lower frequencies respectively.

τ: the relaxation time of a dielectric dispersion.

1. Introduction

It is well known that a heterogeneous mixture composed of two phases which differ from each other in dielectric constant and electrical conductivity shows a dielectric dispersion due to the so-called interfacial polarization[2]).

Several studies have already been carried out experimentally and theoretically on this dielectric dispersion.

A possibility of the dielectric dispersion caused by a heterogeneous structure of dielectrics was first pointed out by *Maxwell* (2) by means of a stratified model. This stratified model is practically of no use, since the distinction between the dispersion medium and the disperse phase is left out of consideration in this model. *Wagner* (3) proposed a theory of the interfacial polarization for a sparsely distributed dispersion of spherical particles, and showed a solution of his equation only for a special case of lower concentrations and the non-conductive medium. The solution given by *Wagner* did not agree with experimental results especially at higher concentrations as shown later. Recently *Fricke* (4) has extended the *Wagner* theory to an ellipsoidal dispersion.

On the other hand, several investigators observed dielectric dispersions due to the interfacial polarization in emulsions.

In the earlier studies *Sillars* (5) found tg δ due to the interfacial polarization for emulsions of water in wax, concentrations of the internal phase being less than 7% by volume. His results did not agree with the theoretical prediction given by *Wagner*. *Hamon* (6) measured the dielectric loss factors of mixtures of spherical particles of an organic semiconductor (copper phthalocyanine) in paraffin wax, and obtained reasonably good agreement with the *Wagner* theory, volume concentrations of the internal phase being less than 3%. *Kharadly* and *Jackson* (7) observed dielectric dispersions due to the interfacial polarization for emulsions of polystyrene and nitrobenzene in the mixture of paraffin wax and polythene at concentrations up to 46%. Their theoretical analysis, which is similar to the *Wagner* theory, failed to account for the experimental results of the emulsions at concentrations above 20%. Recently *Dryden* and *Meakins* (8) have reported the dielectric absorption of the *Maxwell-Wagner* type for the water-in-wool wax emulsions, concentrations being less than 38%. Their results are insufficient for the rigorous consideration of the interfacial polarization, since they gave no data on the real part of the dielectric constant.

In the previous investigations (9, 10), the dielectric constants and conductivities of nujol and carbon tetrachloride-in-water

[1]) The imaginary part $\frac{q}{\omega}\varkappa$ of the complex dielectric constant is usually denoted by ε''. In this paper a symbol γ is used instead of ε'' in order to avoid confusion in complicated expressions.

[2]) This phenomenon is different from the interphacial polarization which was pointed out by *Fricke* and *Curtis* (1).

emulsions were measured for high concentrations up to 85%, and no dielectric dispersion due to the interfacial polarization could be observed over a frequency range of 20 cps. to 3 mc. The observed dielectric constants and conductivities of these O/W emulsions did not agree with the *Wiener* equation, which is a special case of the *Wagner* theory, and were expressed better by the equation of the *Bruggeman* type (11) over the whole range of concentration.

Up to the present, dielectric dispersions due to the interfacial polarization have been observed only in the water-in-oil (W/O) type emulsions as mentioned above, and no example of the interfacial polarization has been found in the oil-in-water (O/W) type yet.

It should also be noted for characteristics of dispersion systems that O/W emulsions show different dielectric constants and conductivities from those of the W/O type with the same volume fraction of the oil. In practice, these characteristics are often utilized as a crude measure of the determination of emulsion type and the detection of phase inversion (12).

Although the interfacial polarization is of practical interest especially in concentrated emulsions, it appears to us that its theoretical treatment for a spherical dispersion has not been developed beyond the *Wagner* theory.

In the present paper, the author has intended to deal with the theories on the interfacial polarization of spherical dispersions. First the validity of the *Maxwell* theory is discussed briefly. Next the general solution of the *Wagner* theory is shown, and the characteristics of this solution are discussed for emulsions. Finally a new theory of the interfacial polarization is developed and is applied to the practical cases of emulsions.

2. The Maxwell Theory

Maxwell (2) explained the dielectric dispersion due to the interfacial polarization of a heterogeneous system by means of a stratified model.

He obtained the complex dielectric constant ε^* and the complex conductivity $\varkappa^*$ for a heterogeneous system in the stratified structure as follows:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_m^* \frac{\varepsilon_p^*}{\varepsilon_p^* + \Phi(\varepsilon_m^* - \varepsilon_p^*)} \qquad [4]$$

and

$$\varkappa^* = \varkappa_m^* \frac{\varkappa_p^*}{\varkappa_p^* + \Phi(\varkappa_m^* - \varkappa_p^*)} . \qquad [5]$$

Then we obtain

$$\varepsilon^* = \varepsilon_h + \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_h}{1 + j\omega\tau} + \frac{q}{j\omega}\varkappa_l \qquad [6]$$

and

$$\varkappa^* = \varkappa_l + \frac{j\omega\tau(\varkappa_h - \varkappa_l)}{1 + j\omega\tau} + \frac{j\omega}{q}\varepsilon_h , \qquad [7]$$

where

$$\varepsilon_h = \varepsilon_m \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_p + \Phi(\varepsilon_m - \varepsilon_p)} , \qquad [8]$$

$$\varepsilon_l = \frac{\varepsilon_m \varkappa_p^2 + \Phi(\varepsilon_p \varkappa_m^2 - \varepsilon_m \varkappa_p^2)}{[\varkappa_p + \Phi(\varkappa_m - \varkappa_p)]^2} , \qquad [9]$$

$$\varepsilon_l \cdot \varepsilon_p = \frac{(\varepsilon_m \varkappa_p - \varepsilon_p \varkappa_m)^2 \Phi(1-\Phi)}{[\varepsilon_p + \Phi(\varepsilon_m - \varepsilon_p)][\varkappa_p + \Phi(\varkappa_m - \varkappa_p)]^2} , \qquad [10]$$

$$\varkappa_h = \frac{\varkappa_m \varepsilon_p^2 + \Phi(\varkappa_p \varepsilon_m^2 - \varkappa_m \varepsilon_p^2)}{[\varepsilon_p + \Phi(\varepsilon_m - \varepsilon_p)]^2} , \qquad [11]$$

$$\varkappa_l = \varkappa_m \frac{\varkappa_p}{\varkappa_p + \Phi(\varkappa_m - \varkappa_p)} , \qquad [12]$$

$$\varkappa_h - \varkappa_l = \frac{(\varepsilon_m \varkappa_p - \varepsilon_p \varkappa_m)^2 \Phi(1-\Phi)}{[\varkappa_p + \Phi(\varkappa_m - \varkappa_p)][\varepsilon_p + \Phi(\varepsilon_m - \varepsilon_p)]^2} , \qquad [13]$$

$$\tau = \frac{\varepsilon_p + \Phi(\varepsilon_m - \varepsilon_p)}{\varkappa_p + \Phi(\varkappa_m - \varkappa_p)} \cdot \frac{1}{q} \qquad [14]$$

and

$$(\varkappa_h - \varkappa_l)\tau q = \varepsilon_l - \varepsilon_h . \qquad [15]$$

Eq. [10] shows that a dielectric dispersion may arise when $\varepsilon_m \varkappa_p \neq \varepsilon_p \varkappa_m$. As is easily known from the stratified model, the *Maxwell* theory is unable to explain considerable changes of dielectric constants and conductivities on phase inversion of emulsions, since no distinctions are made between the continuous medium and the disperse phase of emulsions.

This theory is also of no use to explain the experimental fact that dielectric dispersions due to the interfacial polarization could not be found in O/W emulsions, while such dispersions could be observed in W/O emulsions. Moreover ε_h and $\varkappa_l$ given by eqs. [8] and [12] show no agreement with experimental values.

3. The Wagner Theory

A) The general solution of the Wagner equation

Wagner (3) showed that, for a dispersion system where spherical particles are sparsely distributed throughout the dispersion medium, the complex dielectric constant and the complex conductivity of a heterogeneous mixture are given by the following expressions:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_m^* \frac{2\varepsilon_m^* + \varepsilon_p^* - 2\Phi(\varepsilon_m^* - \varepsilon_p^*)}{2\varepsilon_m^* + \varepsilon_p^* + \Phi(\varepsilon_m^* - \varepsilon_p^*)} \qquad [16]$$

and

$$\varkappa^* = \varkappa_m^* \frac{2\varkappa_m^* + \varkappa_p^* - 2\Phi(\varkappa_m^* - \varkappa_p^*)}{2\varkappa_m^* + \varkappa_p^* + \Phi(\varkappa_m^* - \varkappa_p^*)} . \qquad [17]$$

Eqs. [16] and [17] have hitherto been solved only when $\Phi \ll 1$ and $\varkappa_m = 0$. General solutions of these equations are derived as shown below.

Inserting eqs. [1], [2] and [3] into eq. [16], we have

$$\varepsilon^* = \left(\varepsilon_m + \frac{q}{j\omega}\varkappa_m\right)\frac{[2\varepsilon_m + \varepsilon_p - 2\Phi(\varepsilon_m - \varepsilon_p)] + \frac{q}{j\omega}[2\varkappa_m + \varkappa_p - 2\Phi(\varkappa_m - \varkappa_p)]}{[2\varepsilon_m + \varepsilon_p + \Phi(\varepsilon_m - \varepsilon_p)] + \frac{q}{j\omega}[2\varkappa_m + \varkappa_p + \Phi(\varkappa_m - \varkappa_p)]} . \quad [18]$$

Of we put, for simplicity,

$$\left.\begin{aligned} A &= \varepsilon_m \\ B &= q\varkappa_m \\ E &= 2\varepsilon_m + \varepsilon_p - 2\Phi(\varepsilon_m - \varepsilon_p) \\ F &= q[2\varkappa_m + \varkappa_p - 2\Phi(\varkappa_m - \varkappa_p)] \\ G &= 2\varepsilon_m + \varepsilon_p + \Phi(\varepsilon_m - \varepsilon_p) \\ H &= q[2\varkappa_m + \varkappa_p + \Phi(\varkappa_m - \varkappa_p)], \end{aligned}\right\} \quad [19]$$

Eq. [18] is transformed to

$$\varepsilon^* = \left(A + \frac{B}{j\omega}\right)\frac{E + \frac{F}{j\omega}}{G + \frac{H}{j\omega}}, \quad [20]$$

$$= \frac{AF + BE + j\omega AE + \frac{1}{j\omega}BF}{H + j\omega G},$$

$$= \frac{AE}{G} + \frac{\frac{AF + BE}{H} - \frac{BFG}{H^2} - \frac{AE}{G}}{1 + j\omega\frac{G}{H}} + \frac{1}{j\omega}\cdot\frac{BF}{H}. \quad [21]$$

Hence eq. [18] is rewritten in a simplified form:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_h + \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_h}{1 + j\omega\tau} + \frac{q}{j\omega}\varkappa_l, \quad [22]$$

where

$$\varepsilon_h = \frac{AE}{G} = \varepsilon_m\frac{2\varepsilon_m + \varepsilon_p - 2\Phi(\varepsilon_m - \varepsilon_p)}{2\varepsilon_m + \varepsilon_p + \Phi(\varepsilon_m - \varepsilon_p)}, \quad [23]$$

$$\varepsilon_l = \frac{AF + BE}{H} - \frac{BFG}{H^2} = \frac{\varepsilon_m(2\varkappa_m + \varkappa_p)^2 + [(9\varepsilon_p - 2\varepsilon_m)\varkappa_m^2 - 8\varepsilon_m\varkappa_m\varkappa_p + \varepsilon_m\varkappa_p^2]\Phi - 2\varepsilon_m(\varkappa_m - \varkappa_p)^2\Phi^2}{[2\varkappa_m + \varkappa_p + \Phi(\varkappa_m - \varkappa_p)]^2}, \quad [24]$$

$$\varepsilon_l - \varepsilon_h = \frac{AF + BE}{H} - \frac{BFG}{H^2} - \frac{AE}{G} = \frac{9(\varepsilon_m\varkappa_p - \varepsilon_p\varkappa_m)^2\Phi(1 - \Phi)}{[2\varepsilon_m + \varepsilon_p + \Phi(\varepsilon_m - \varepsilon_p)][2\varkappa_m + \varkappa_p + \Phi(\varkappa_m - \varkappa_p)]^2} \quad [25]$$

and

$$\tau = \frac{G}{H} = \frac{2\varepsilon_m + \varepsilon_p + \Phi(\varepsilon_m - \varepsilon_p)}{2\varkappa_m + \varkappa_p + \Phi(\varkappa_m - \varkappa_p)}\cdot\frac{1}{q}. \quad [26]$$

In a similar manner we obtain

$$\varkappa^* = \varkappa_l + \frac{j\omega\tau(\varkappa_h - \varkappa_l)}{1 + j\omega\tau} + \frac{j\omega}{q}\varepsilon_h, \quad [27]$$

in which

$$\varkappa_l = \frac{BF}{qH} = \varkappa_m\frac{2\varkappa_m + \varkappa_p - 2\Phi(\varkappa_m - \varkappa_p)}{2\varkappa_m + \varkappa_p + \Phi(\varkappa_m - \varkappa_p)}, \quad [28]$$

$$\varkappa_h = \frac{1}{q}\left[\frac{AF + BE}{G} - \frac{AEH}{G^2}\right] = \frac{\varkappa_m(2\varepsilon_m + \varepsilon_p)^2 + [(9\varkappa_p - 2\varkappa_m)\varepsilon_m^2 - 8\varkappa_m\varepsilon_m\varepsilon_p + \varkappa_m\varepsilon_p^2]\Phi - 2\varkappa_m(\varepsilon_m - \varepsilon_p)^2\Phi^2}{[2\varepsilon_m + \varepsilon_p + \Phi(\varepsilon_m - \varepsilon_p)]^2}, \quad [29]$$

$$\varkappa_h - \varkappa_l = \frac{1}{q}\left[\frac{AF + BE}{G} - \frac{AEH}{G^2} - \frac{BF}{H}\right] = \frac{9(\varkappa_m\varepsilon_p - \varkappa_p\varepsilon_m)^2\Phi(1 - \Phi)}{[2\varkappa_m + \varkappa_p + \Phi(\varkappa_m - \varkappa_p)][2\varepsilon_m + \varepsilon_p + \Phi(\varepsilon_m - \varepsilon_p)]^2} \quad [30]$$

and

$$(\varkappa_h - \varkappa_l)\tau q = \varepsilon_l - \varepsilon_h. \quad [31]$$

From eqs. [22] and [25] it is easily seen that a dielectric dispersion characterized by a single relaxation time arises when $\varepsilon_m\varkappa_p \neq \varepsilon_p\varkappa_m$. Therefore the *Cole* and *Cole*

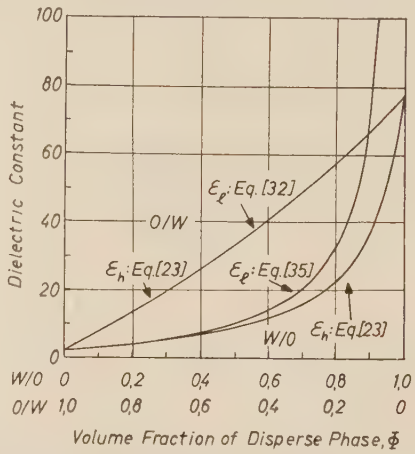


Fig. 1. Concentration dependence of dielectric constants for the O/W and W/O emulsions given by the *Wagner* theory

plot of eq. [22] in a complex plane is a semicircular-arc. Eq. [23] for the limiting dielectric constant ε_h at higher frequencies is the same as the *Wiener* equation (13) of the dielectric constant for a spherical dispersion, and eq. [28] for $\varkappa_l$ is the same as the equation of the conductivity of dispersion systems used by *Fricke* (14).

B) Application to emulsions

We shall apply the results of the *Wagner* theory to the oil-water emulsions which are of practical interest. Since the conductivity of the water phase is, generally in emulsions, much larger than that of the oil phase, eqs. [24], [28] and [29] can be simplified as follows:

i) Case $\varkappa_m \gg \varkappa_p$ *(O/W type emulsion)*

Here eqs. [24], [28] and [29] are reduced to the following respectively:

$$\varepsilon_l = \frac{2(1-\Phi)(2+\Phi)\varepsilon_m + 9\varepsilon_p\Phi}{(2+\Phi)^2}, \quad [32]$$

$$\frac{\varkappa_l}{\varkappa_m} = \frac{2(1-\Phi)}{2+\Phi} \quad [33]$$

and

$$\frac{\varkappa_h}{\varkappa_m} = \frac{[2\varepsilon_m + \varepsilon_p + \Phi(\varepsilon_m - \varepsilon_p)][2\varepsilon_m + \varepsilon_p - 2\Phi(\varepsilon_m - \varepsilon_p)] - 9\varepsilon_m\varepsilon_p\Phi}{[2\varepsilon_m + \varepsilon_p + \Phi(\varepsilon_m - \varepsilon_p)]^2}. \quad [34]$$

ii) Case $\varkappa_p \gg \varkappa_m$ *(W/O type emulsion)*

Here eqs. [24], [28] and [29] are reduced to the following respectively:

$$\varepsilon_l = \varepsilon_m \frac{1+2\Phi}{1-\Phi}, \quad [35]$$

$$\frac{\varkappa_l}{\varkappa_m} = \frac{1+2\Phi}{1-\Phi} \quad [36]$$

and

$$\frac{\varkappa_h}{\varkappa_p} = \left[\frac{3\varepsilon_m}{2\varepsilon_m + \varepsilon_p + \Phi(\varepsilon_m - \varepsilon_p)}\right]^2 \Phi. \quad [37]$$

In both cases of O/W and W/O types, ε_h can be expressed by eq. [23].

In tables 1, 2 and fig. 1 are shown the theoretical values and curves obtained respectively by eqs. [23] and [32]–[37], where the dielectric constants of the oil and the water phases are taken to be 2.50 and 76.8 (values at 30° C) respectively.

It will be noticed from tables 1, 2 and fig. 1 that both differences between ε_l and ε_h and between $\varkappa_h$ and $\varkappa_l$ are very small over the whole range of concentration for the O/W type, while these differences are very large at higher concentrations of the W/O type. Hence it is expected from the general solution of the *Wagner* equation that the dispersions of dielectric constants and conductivities are too small to be observed in O/W emulsions and are considerable in W/O emulsions. In fact, no dielectric dispersion due to the interfacial polarization could be found in O/W emulsions (9, 10), while several workers observed the dielectric dispersions of this type in W/O emulsions as mentioned in the introduction.

Moreover it is explained from tables 1, 2 and fig. 1 that the considerable changes of ε_h and $\varkappa_l$ may occur on phase inversion of emulsions.

However it has been recognized in the previous study (9) (10) that the observed dielectric constants and conductivities of O/W emulsions do not agree with the eqs. [23] and [33] especially at higher concentrations.

Therefore it is concluded that the *Wagner* theory is not valid quantitatively for the interfacial polarization of a spherical dispersion.

4. A New Theory of the Interfacial Polarization

A) Derivation of the basic equation

The *Wagner* theory does not hold for the concentrated dispersions, since this theory was derived for a dilute dispersion system.

Now we assume that the *Wagner* relation [16] holds for the infinitesimal process such that an infinitesimally small quantity of the disperse phase is added to the dispersion

Table 1

Dielectric constants and electrical conductivities of the O/W emulsion calculated from the *Wagner* theory

Volume fraction of disperse phase	Dielectric constant		Relative conductivity	
	ε_h	ε_l	$\frac{\varkappa_h}{\varkappa_m}$	$\frac{\varkappa_l}{\varkappa_m}$
	by		by	
Φ	Eq. [23]	Eq. [32]	Eq. [34]	Eq. [33]
0.0	76.80	76.80	1.0000	1.0000
0.1	66.33	66.34	0.8572	0.8571
0.2	56.77	56.78	0.7274	0.7273
0.3	48.01	48.02	0.6089	0.6087
0.4	39.95	39.96	0.5002	0.5000
0.5	32.51	32.52	0.4002	0.4000
0.6	25.62	25.63	0.3078	0.3077
0.7	19.22	19.23	0.2223	0.2222
0.8	13.26	13.27	0.1429	0.1429
0.85	10.44	10.44	0.1053	0.1053
0.9	7.702	7.704	0.06900	0.06897
0.95	5.058	5.060	0.03392	0.03390
1.0	2.500	2.500	0.00000	0.00000

Table 2

Dielectric constants and electrical conductivities of the W/O emulsion calculated from the *Wagner* theory

Volume fraction of disperse phase	Dielectric constant		Relative conductivity	
	ε_h	ε_l	$\frac{\varkappa_h}{\varkappa_p}$	$\frac{\varkappa_l}{\varkappa_m}$
	by		by	
Φ	Eq. [23]	Eq. [35]	Eq. [37]	Eq. [36]
0.0	2.500	2.500	0.000000	1.000
0.1	3.249	3.333	0.001017	1.333
0.2	4.165	4.375	0.002511	1.750
0.3	5.309	5.714	0.004765	2.286
0.4	6.780	7.500	0.008295	3.000
0.5	8.740	10.00	0.01411	4.000
0.6	11.48	13.75	0.02436	5.500
0.7	15.59	20.00	0.04437	8.000
0.8	22.44	32.50	0.09001	13.00
0.85	27.91	45.00	0.1375	18.00
0.9	36.09	70.00	0.2271	28.00
0.95	49.70	145.0	0.4249	58.00
1.0	76.80	∞	1.0000	∞

system. Namely, for such an infinitesimally additional process, ε_m^*, ε^* and Φ in eq. [16] should be replaced as follows:

$$\varepsilon_m^* \to \varepsilon^*,\ \varepsilon^* \to \varepsilon^* + \Delta\varepsilon^*,\ \Phi \to \frac{\Delta\Phi'}{1-\Phi'}\ ,^{3)}$$

where $\Delta\varepsilon^*$ denotes an increment of ε^* associated with an infinitesimal addition of the disperse phase, and Φ' means the volume fraction of the disperse phase in this additional process. Therefore we obtain, for the relation between $\Delta\varepsilon^*$ and $\Delta\Phi'$,

$$\frac{2\varepsilon^* + \varepsilon_p^*}{3\varepsilon^*(\varepsilon^* - \varepsilon_p^*)}\Delta\varepsilon^* = \frac{-\Delta\Phi'}{1-\Phi'}\ . \qquad [38]$$

This mathematical procedure is similar to that employed by *Bruggeman* (11), who derived the equation of the dielectric constant for a concentrated dispersion composed of non-conductive materials.

By succession of these infinitesimally additional processes given by eq. [38], the system will reach the final concentration Φ and dielectric constant ε^*. Hence we obtain, as a basic equation of ε^*,

$$\int_{\varepsilon_m^*(C)\varepsilon^*} \frac{2\varepsilon^* + \varepsilon_p^*}{3\varepsilon^*(\varepsilon^* - \varepsilon_p^*)}\,d\varepsilon^* = \int_0^{\Phi} \frac{-d\Phi'}{1-\Phi'} = \log(1-\Phi)\ . \qquad [39]$$

Let us consider in fig. 2 a complex plane of ε^*, its abscissa and ordinate denoting the real part ε and the imaginary part γ respectively. A complex integral of the left side of eq. [39] is integrated along a certain contour C from ε_m^* to ε^* in the complex plane shown in fig. 2.

A contour C is determined by the correlation between ε and γ at each stage in a series of successive additions. Hence we can not know a priori an analytical representation of the contour C.

[3]) If the volume of the dispersion medium and the disperse phase are denoted by v_m and v_p respectively, the volume fraction Φ' of the disperse phase is given by

$$\Phi' = \frac{v_p}{v_m + v_p}\ .$$

When a small quantity Δv_p of the disperse phase is added to the dispersion system, a quantity Φ in eq. [16] is expressed by

$$\Phi = \frac{\Delta v_p}{(v_m + v_p) + \Delta v_p}\ .$$

Differentiating Φ' with respect to v_p, we obtain

$$\Delta\Phi' = \frac{\Delta v_p\,(v_m + v_p) - v_p\,\Delta v_p}{(v_m + v_p)^2} = \frac{v_m}{v_m + v_p}\cdot\frac{\Delta v_p}{v_m + v_p} = (1-\Phi')\,\Phi\ .$$

Accordingly

$$\Phi = \frac{\Delta\Phi'}{1-\Phi'}\ .$$

B) Evaluation of the complex integral

In a complex plane shown in fig. 2, let us consider a rectangular domain KLMN bounded by four straight lines parallel to the abscissa or the ordinate respectively through the points ε_m^* or ε^*. Since, in view of physical meanings, both ε and γ are the monotonously increasing or decreasing functions of Φ, it is obvious that the contour C is in the rectangular domain KLMN.

According to *Cauchy*'s theorem (15), if a function

$$f(\varepsilon^*) = \frac{2\varepsilon^* + \varepsilon_p^*}{3\varepsilon^*(\varepsilon^* - \varepsilon_p^*)} \qquad [40]$$

is regular in a domain KLMN, the integral of $f(\varepsilon^*)$ along a contour C is equal to those along the contour $\vec{K}\vec{L}\vec{L}\vec{M}$ or $\vec{K}\vec{N}\vec{N}\vec{M}$. The function $f(\varepsilon^*)$ given by eq. [40] has two poles, $\varepsilon^* = 0$ and $\varepsilon^* = \varepsilon_p^*$. One pole $\varepsilon^* = 0$ is the origin

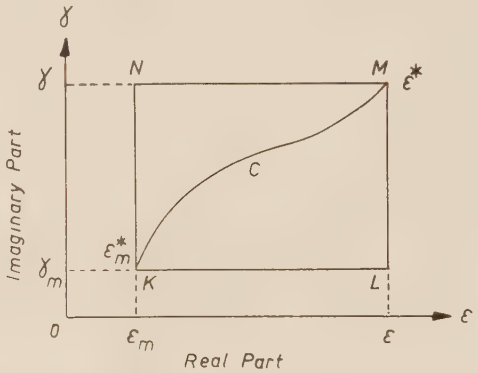


Fig. 2. Complex plane of the complex dielectric constant ε^*

of the complex plane shown in fig. 2. Hence it is obvious that the pole $\varepsilon^* = 0$ is not in the domain KLMN. Whether another pole $\varepsilon^* = \varepsilon_p^*$ is in the domain KLMN or not, is still uncertain. If the integral of $f(\varepsilon^*)$ along the contour $\vec{K}\vec{L}\vec{L}\vec{M}$ is equal to that along the contour $\vec{K}\vec{N}\vec{N}\vec{M}$, then it is seen by *Morera*'s theorem (15) that $f(\varepsilon^*)$ is a regular analytic function of ε^* in a domain KLMN, and a pole $\varepsilon^* = \varepsilon_p^*$ is not in this domain in consequence. The regularity of $f(\varepsilon^*)$ in the domain KLMN is proved as shown below.

The function $f(\varepsilon^*)$ is decomposed into its real part U and imaginary part V as follows.

$$f(\varepsilon^*) = -\frac{1}{3\varepsilon^*} + \frac{1}{\varepsilon^* - \varepsilon_p^*} \qquad [41]$$

$$= \left[-\frac{\varepsilon}{3(\varepsilon^2+\gamma^2)} + \frac{\varepsilon-\varepsilon_p}{(\varepsilon-\varepsilon_p)^2+(\gamma-\gamma_p)^2}\right] - j\left[\frac{\gamma}{3(\varepsilon^2+\gamma^2)} - \frac{\gamma-\gamma_p}{(\varepsilon-\varepsilon_p)^2+(\gamma-\gamma_p)^2}\right]$$

$$= U - jV\ . \qquad [42]$$

Hence we have

$$U = -\frac{\varepsilon}{3(\varepsilon^2+\gamma^2)} + \frac{\varepsilon-\varepsilon_p}{(\varepsilon-\varepsilon_p)^2+(\gamma-\gamma_p)^2} \quad [43]$$

and

$$V = \frac{\gamma}{3(\varepsilon^2+\gamma^2)} - \frac{\gamma-\gamma_p}{(\varepsilon-\varepsilon_p)^2+(\gamma-\gamma_p)^2} . \quad [44]$$

On the other hand, the integral of $f(\varepsilon^*)$ is decomposed into its real and imaginary parts as follows.

$$\int f(\varepsilon^*)\,d\varepsilon^* = \int U\,d\varepsilon - \int V\,d\gamma - j\left[\int U\,d\gamma + \int V\,d\varepsilon\right] . \quad [45]$$

Each term of the integral [45] along the contour $\overrightarrow{KL}$ is given by

$$\int_{\varepsilon_m}^{\varepsilon} U\,d\varepsilon = \frac{1}{2}\log\frac{[(\varepsilon-\varepsilon_p)^2+(\gamma_m-\gamma_p)^2](\varepsilon_m^2+\gamma_m^2)^{1/3}}{[(\varepsilon_m-\varepsilon_p)^2+(\gamma_m-\gamma_p)^2](\varepsilon^2+\gamma_m^2)^{1/3}}, \quad [46]$$

$$\int_{\varepsilon_m}^{\varepsilon} V\,d\varepsilon = \frac{1}{3}\left[\tan^{-1}\frac{\varepsilon}{\gamma_m} - \tan^{-1}\frac{\varepsilon_m}{\gamma_m}\right] - \left[\tan^{-1}\frac{\varepsilon-\varepsilon_p}{\gamma_m-\gamma_p} - \tan^{-1}\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_p}{\gamma_m-\gamma_p}\right] \quad [47]$$

and

$$\int V\,d\gamma = 0 , \qquad \int U\,d\gamma = 0 . \quad [48]$$

Hence we obtain

$$\int_{\overrightarrow{KL}} f(\varepsilon^*)\,d\varepsilon^* = \frac{1}{2}\log\frac{[(\varepsilon-\varepsilon_p)^2+(\gamma_m-\gamma_p)^2](\varepsilon_m^2+\gamma_m^2)^{1/3}}{[(\varepsilon_m-\varepsilon_p)^2+(\gamma_m-\gamma_p)^2](\varepsilon^2+\gamma_m^2)^{1/3}} + j\left[\frac{1}{3}\left(\tan^{-1}\frac{\varepsilon_m}{\gamma_m} - \tan^{-1}\frac{\varepsilon}{\gamma_m}\right) + \left(\tan^{-1}\frac{\varepsilon-\varepsilon_p}{\gamma_m-\gamma_p} - \tan^{-1}\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_p}{\gamma_m-\gamma_p}\right)\right] . \quad [49]$$

Similarly the integral [45] along the contour $\overrightarrow{LM}$ is

$$\int_{\overrightarrow{LM}} f(\varepsilon^*)\,d\varepsilon^* = \frac{1}{2}\log\frac{[(\varepsilon-\varepsilon_p)^2+(\gamma-\gamma_p)^2](\varepsilon^2+\gamma_m^2)^{1/3}}{[(\varepsilon-\varepsilon_p)^2+(\gamma_m-\gamma_p)^2](\varepsilon^2+\gamma^2)^{1/3}} + j\left[\frac{1}{3}\left(\tan^{-1}\frac{\gamma}{\varepsilon} - \tan^{-1}\frac{\gamma_m}{\varepsilon}\right) + \left(\tan^{-1}\frac{\gamma_m-\gamma_p}{\varepsilon-\varepsilon_p} - \tan^{-1}\frac{\gamma-\gamma_p}{\varepsilon-\varepsilon_p}\right)\right] . \quad [50]$$

Combining eq. [49] with eq. [50], we obtain the integral of $f(\varepsilon^*)$ along the contour $\overrightarrow{KL}\overrightarrow{LM}$ as

$$\int_{\overrightarrow{KL}\overrightarrow{LM}} f(\varepsilon^*)\,d\varepsilon^* = \frac{1}{2}\log\frac{[(\varepsilon-\varepsilon_p)^2+(\gamma-\gamma_p)^2](\varepsilon_m^2+\gamma_m^2)^{1/3}}{[(\varepsilon_m-\varepsilon_p)^2+(\gamma_m-\gamma_p)^2](\varepsilon^2+\gamma^2)^{1/3}} - j\left[\frac{1}{3}\tan^{-1}\frac{\varepsilon\gamma_m-\varepsilon_m\gamma}{\varepsilon\varepsilon_m+\gamma\gamma_m} - \tan^{-1}\frac{(\varepsilon-\varepsilon_p)(\gamma_m-\gamma_p)-(\varepsilon_m-\varepsilon_p)(\gamma-\gamma_p)}{(\varepsilon-\varepsilon_p)(\varepsilon_m-\varepsilon_p)+(\gamma-\gamma_p)(\gamma_m-\gamma_p)}\right] . \quad [51]$$

In a similar manner the integral of $f(\varepsilon^*)$ along the contour $\overrightarrow{KN}\overrightarrow{NM}$ can be evaluated. As a consequence, it is seen that the integral of $f(\varepsilon^*)$ along the contour $\overrightarrow{KL}\overrightarrow{LM}$ is equal to that along the contour $\overrightarrow{KN}\overrightarrow{NM}$. Hence, in view of *Morera*'s and *Cauchy*'s theorems, it follows that

$$\int_{\overrightarrow{KL}\overrightarrow{LM}} f(\varepsilon^*)\,d\varepsilon^* = \int_{\overrightarrow{KN}\overrightarrow{NM}} f(\varepsilon^*)\,d\varepsilon^* = \int_{\varepsilon_m^*(C)\varepsilon^*} f(\varepsilon^*)\,d\varepsilon^* . \quad [52]$$

Substitution of eq. [51] in eq. [39] and separation of real and imaginary parts give

$$\frac{[(\varepsilon-\varepsilon_p)^2+(\gamma-\gamma_p)^2](\varepsilon_m^2+\gamma_m^2)^{1/3}}{[(\varepsilon_m-\varepsilon_p)^2+(\gamma_m-\gamma_p)^2](\varepsilon^2+\gamma^2)^{1/3}} = (1-\Phi)^2 \quad [53]$$

and

$$\tan^{-1}\frac{\varepsilon\gamma_m-\varepsilon_m\gamma}{\varepsilon\varepsilon_m+\gamma\gamma_m} = 3\tan^{-1}\frac{(\varepsilon-\varepsilon_p)(\gamma_m-\gamma_p)-(\varepsilon_m-\varepsilon_p)(\gamma-\gamma_p)}{(\varepsilon-\varepsilon_p)(\varepsilon_m-\varepsilon_p)+(\gamma-\gamma_p)(\gamma_m-\gamma_p)} . \quad [54]$$

Two eqs. [53] and [54] are the general conditions to give ε and γ or $\varkappa$.

Combining eq. [53] with eq. [54], we obtain the *Bruggeman* equation (11) extended to the complex numbers as

$$\frac{\varepsilon^*-\varepsilon_p^*}{\varepsilon_m^*-\varepsilon_p^*}\left(\frac{\varepsilon_m^*}{\varepsilon^*}\right)^{1/3} = 1-\Phi . \quad [55]$$

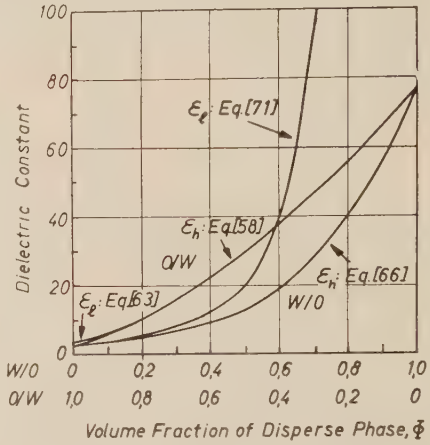


Fig. 3. Concentration dependence of dielectric constants for the O/W and W/O emulsions given by the new theory

C) Approximation for special cases

i) Case $\varkappa_m \gg \varkappa_p$ or $\gamma_m \gg \gamma_p$. (O/W type emulsion)

Here eqs. [53] and [54] lead to the following respectively:

$$\frac{[(\varepsilon-\varepsilon_p)^2+(\gamma-\gamma_p)^2](\varepsilon_m^2+\gamma_m^2)^{1/3}}{[(\varepsilon_m-\varepsilon_p)^2+\gamma_m^2](\varepsilon^2+\gamma^2)^{1/3}} = (1-\Phi)^2 \quad [56]$$

and

$$\tan^{-1}\frac{\varepsilon\gamma_m-\varepsilon_m\gamma}{\varepsilon\varepsilon_m+\gamma\gamma_m} = 3\tan^{-1}\frac{(\varepsilon-\varepsilon_p)\gamma_m-(\gamma-\gamma_p)(\varepsilon_m-\varepsilon_p)}{(\varepsilon-\varepsilon_p)(\varepsilon_m-\varepsilon_p)+(\gamma-\gamma_p)\gamma_m} . \quad [57]$$

a) At higher frequencies ($\omega \to \infty$)

By conditions $\varepsilon_m \gg \gamma_m$, $\varepsilon_p \gg \gamma_p$ and $\varepsilon \gg \gamma$, eq. [56] is reduced to

$$\frac{\varepsilon_h-\varepsilon_p}{\varepsilon_m-\varepsilon_p}\left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_h}\right)^{1/3} = 1-\Phi , \quad [58]$$

and eq. [57] is reduced to

$$\frac{\varkappa_h}{\varkappa_m} = \frac{\varepsilon_h(\varepsilon_h - \varepsilon_p)(2\varepsilon_m + \varepsilon_p)}{\varepsilon_m(\varepsilon_m - \varepsilon_p)(2\varepsilon_h + \varepsilon_p)} . \quad [59]$$

b) At lower frequencies ($\omega \to 0$)

By conditions $\gamma_m \gg \varepsilon_m$, $\gamma_p \gg \varepsilon_p$ and $\gamma \gg \varepsilon$, eqs. [56] and [57] are reduced to

$$\frac{\varkappa_l - \varkappa_p}{\varkappa_m}\left(\frac{\varkappa_m}{\varkappa_l}\right)^{1/3} = 1 - \Phi \quad [60]$$

and

$$\varepsilon_l = \frac{\varkappa_l[3\varepsilon_p\varkappa_m + (2\varepsilon_m - 3\varepsilon_p)\varkappa_l]}{\varkappa_m(2\varkappa_l + \varkappa_p)} . \quad [61]$$

Especially if it is admissible to put $\varkappa_l \gg \varkappa_p$, eqs. [60] and [61] are reduced to

$$\frac{\varkappa_l}{\varkappa_m} = (1 - \Phi)^{3/2} \quad [62]$$

and

$$\frac{2\varepsilon_l - 3\varepsilon_p}{2\varepsilon_m - 3\varepsilon_p} = (1 - \Phi)^{3/2} . \quad [63]$$

ii) Case $\varkappa_p \gg \varkappa_m$ or $\gamma_p \gg \gamma_m$. (W/O type emulsion)

Here eqs. [53] and [54] lead to the following respectively:

$$\frac{[(\varepsilon - \varepsilon_p)^2 + (\gamma - \gamma_p)^2](\varepsilon_m^2 + \gamma_m^2)^{1/3}}{[(\varepsilon_m - \varepsilon_p)^2 + \gamma_p^2](\varepsilon^2 + \gamma^2)^{1/3}} = (1 - \Phi)^2 \quad [64]$$

and

$$\tan^{-1}\frac{\varepsilon\gamma_m - \varepsilon_m\gamma}{\varepsilon\varepsilon_m + \gamma\gamma_m} = 3\tan^{-1}\frac{(\varepsilon_p - \varepsilon)\gamma_p - (\gamma_p - \gamma)(\varepsilon_p - \varepsilon_m)}{(\varepsilon_p - \varepsilon)(\varepsilon_p - \varepsilon_m) + (\gamma_p - \gamma)\gamma_p} . \quad [65]$$

a) At higher frequencies ($\omega \to \infty$)

By conditions $\varepsilon_m \gg \gamma_m$, $\varepsilon_p \gg \gamma_p$ and $\varepsilon \gg \gamma$, eqs. [64] and [65] are reduced to

$$\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p - \varepsilon_m}\left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_h}\right)^{1/3} = 1 - \Phi \quad [66]$$

and

$$\frac{\varkappa_h}{\varkappa_p} = \frac{3\varepsilon_h(\varepsilon_h - \varepsilon_m)}{(\varepsilon_p + 2\varepsilon_h)(\varepsilon_p - \varepsilon_m)} . \quad [67]$$

b) At lower frequencies ($\omega \to 0$)

By conditions $\gamma_m \gg \varepsilon_m$, $\gamma_p \gg \varepsilon_p$ and $\gamma \gg \varepsilon$, eqs. [64] and [65] are reduced to

$$\frac{\varkappa_p - \varkappa_l}{\varkappa_p}\left(\frac{\varkappa_m}{\varkappa_l}\right)^{1/3} = 1 - \Phi \quad [68]$$

and

$$\varepsilon_l = \varepsilon_m \frac{\varkappa_l(\varkappa_p - \varkappa_l)}{\varkappa_m(\varkappa_p + 2\varkappa_l)} . \quad [69]$$

Especially if it is admissible to put $\varkappa_p \gg \varkappa_l$, eqs. [68] and [69] are reduced to

$$\frac{\varkappa_l}{\varkappa_m} = \frac{1}{(1 - \Phi)^3} \quad [70]$$

and

$$\varepsilon_l = \varepsilon_m \frac{1}{(1 - \Phi)^3} . \quad [71]$$

Eqs. [58] and [66] are the same as the *Bruggeman* equation (11) of the dielectric constant for a spherical dispersion.

Table 3

Dielectric constants and electrical conductivities of the O/W emulsion calculated from the new theory

Volume fraction of disperse phase Φ	Dielectric constant ε_h by Eq. [58]	Dielectric constant ε_l by Eq. [63]	Relative conductivity $\frac{\varkappa_h}{\varkappa_m}$ by Eq. [59]	Relative conductivity $\frac{\varkappa_l}{\varkappa_m}$ by Eq. [62]
0.0	76.80	76.80	1.0000	1.0000
0.1	66.11	66.12	0.8539	0.8538
0.2	56.00	56.02	0.7158	0.7155
0.3	46.50	46.54	0.5861	0.5857
0.4	37.65	37.70	0.4654	0.4648
0.5	29.51	29.58	0.3544	0.3536
0.6	22.13	22.23	0.2541	0.2530
0.7	15.60	15.75	0.1659	0.1643
0.8	10.04	10.28	0.09175	0.08944
0.85	7.671	7.994	0.06082	0.05809
0.9	5.605	6.060	0.03473	0.03162
0.95	3.873	4.567	0.01419	0.01118
1.0	2.500	2.500	0.00000	$\sim \varkappa_p/\varkappa_m$

Table 4

Dielectric constants and electrical conductivities of the W/O emulsion calculated from the new theory

Volume fraction of disperse phase Φ	Dielectric constant ε_h by Eq. [66]	Dielectric constant ε_l by Eq. [71]	Relative conductivity $\frac{\varkappa_h}{\varkappa_p}$ by Eq. [67]	Relative conductivity $\frac{\varkappa_l}{\varkappa_m}$ by Eq. [70]
0.0	2.500	2.500	0.000000	1.000
0.1	3.317	3.429	0.001312	1.372
0.2	4.499	4.883	0.004231	1.953
0.3	6.242	7.289	0.01056	2.915
0.4	8.852	11.57	0.02402	4.630
0.5	12.79	20.00	0.05190	8.000
0.6	18.69	39.06	0.1070	15.63
0.7	27.33	92.59	0.2084	37.04
0.8	39.51	312.5	0.3789	125.0
0.85	47.14	740.7	0.4966	296.3
0.9	55.87	2500.	0.6386	1000.
0.95	65.75	20000.	0.8062	8000.
1.0	76.80	0.0	1.0000	$\sim \varkappa_p/\varkappa_m$

In tables 3, 4 and fig. 3 are shown the theoretical values and curves obtained respectively by eqs. [58]–[63] and [66]–[71], where the dielectric constants of the oil and the water phases are taken to be 2.50 and 76.8 (values at 30° C) respectively. As is easily known from the assumptions used, eqs. [62, 63, 70] and [71] do not hold in the vicinity of $\Phi = 1$. Since the function $f(\varepsilon^*)$ is not regular at $\varepsilon^* = \varepsilon_p{}^*$, the results of the present theory are not valid at $\Phi = 1$. Hence, in the lowest rows ($\Phi = 1$) of tables 3 and 4 are shown the limiting values given by eqs. [60, 61, 68] and [69] at higher concentrations ($\Phi \to 1$).

D) Discussion

It should be noticed from tables 3, 4 and fig. 3 that both differences between ε_l and

ε_h and between $\varkappa_h$ and $\varkappa_l$ are very small over the whole range of concentration for O/W emulsions, while these differences are very large at higher concentrations of W/O emulsions. Therefore it is concluded from the present theory that the dispersions of dielectric constants and conductivities are too small to be observed in O/W emulsions and are considerable in W/O emulsions. Strictly speaking, the differences between ε_l and ε_h are rather appreciable at very high concentrations above 90%, where it may be difficult to prepare actual emulsions.

In the previous dielectric measurements (9, 10) of O/W emulsions over a wide range of frequency, no dielectric dispersion due to the interfacial polarization could be observed, and the dielectric constants and the conductivities were expressed well by eqs. [58] and [62] respectively for concentrations up to 85%. Recently *Rue* and *Tobias* (16) have observed conductivities of suspensions of glass beads in $ZnBr_2$ solutions, concentrations of the disperse phase being less than 40%. It was found from their results that the dependence of the conductivity of random suspensions on volume fraction is expressed better by eq. [62] rather than by eq. [33].

Author's results observed on the dielectric dispersions due to the interfacial polarization in W/O emulsions will be published in the later paper, where the validity of eqs. [66, 71, 70] and [67] would be examined.

The small differences between ε_l and ε_h for the O/W emulsion are attributable to the approximate equality between eqs. [63] and [58] for smaller values of ε_p. Therefore it may be suggested that, if the dielectric constant of the oil phase is much larger, the dielectric dispersion due to the interfacial polarization may be observed even in emulsions of the O/W type. Such an example of the dielectric dispersion in emulsions of the O/W type will be reported later.

Acknowledgements

The author wishes to acknowledge his indebtedness to Professor *R. Gotoh* for his continual guidance and encouragement in the course of this work. He is indebted to Dr. *N. Koizumi* and Dr. *P. Y. Pac* for their kind advices. Thanks are also due to Mr. *N. Hayama* for his valuable suggestions and stimulating discussions. This research was supported by the Scientific Research Encouragement Grant from the Ministry of Education to which the author's thanks are due.

Summary

The interfacial polarization of spherical dispersions is dealt with theoretically, and is discussed for the actual cases of emulsions.

First it is shown that the *Maxwell* theory is not valid qualitatively for the dielectric properties of emulsions. Next the general solution of the *Wagner* theory is derived. This solution shows that a dielectric dispersion due to the interfacial polarization is characterized by a single relaxation time. It is found that the *Wagner* theory is not valid quantitatively for the actual emulsions.

Finally a new theory of the interfacial polarization is developed on the assumption that the *Wagner* equation holds for an infinitesimally increasing process in concentration of the dispersion system. Several dielectric properties of emulsions are interpreted quantitatively by this new theory. Dielectric dispersions due to the interfacial polarization have so far been observed only in the W/O emulsions, and no example of the interfacial polarization has been found in usual emulsions of the O/W type yet. According to the new theory it is suggested that, if the dielectric constant of the oil phase is much larger, the dielectric dispersion due to the interfacial polarization may be observed even in emulsions of the O/W type.

Zusammenfassung

Die Grenzflächenpolarisation kugeliger Dispersionen wird theoretisch behandelt und an Fällen von Emulsionen diskutiert.

Zuerst wird gezeigt, daß die *Maxwell*sche Theorie für die dielektrischen Eigenschaften von Emulsionen nicht einmal qualitativ gilt. Als nächstes wird eine allgemeinere Lösung der *Wagner*-Theorie abgeleitet. Diese zeigt, daß eine dielektrische Dispersion einer Grenzflächenpolarisation, durch eine einzelne Relaxationszeit charakterisiert, zuzuschreiben ist. Auch die *Wagner*sche Theorie gilt für wirkliche Emulsionen nicht quantitativ.

Schließlich wird eine neue Theorie der Grenzflächenpolarisation auf der Basis entwickelt, daß die *Wagner*sche Gleichung für ein infinitesimales Anwachsen der Konzentrationen von dispersen Systemen gilt. Zahlreiche dielektrische Eigenschaften von Emulsionen sind mit dieser neuen Theorie quantitativ interpretierbar.

Dielektrische Dispersion durch Grenzflächenpolarisation wurde bisher nur in W/O-Emulsionen beobachtet, und kein Beispiel von Grenzflächenpolarisation ließ sich in gebräuchlichen Emulsionen des O/W-Typs bis heute auffinden. Nach der neuen Theorie wird vermutet, daß die dielektrische Dispersion auf Grund von Grenzflächenpolarisation auch in Emulsionen des O/W-Typs beobachtet werden könnte, falls die Dielektrizitätskonstante der Ölphase viel größer wäre.

References

1) *Fricke, H.* and *H. J. Curtis*, J. Phys. Chem. **41**, 729 (1937).

2) *Maxwell, J. C.*, Electricity and Magnetism Vol. I, p. 452 (London 1892); von *Hippel, A. R.*, Dielectrics and Waves, p. 228 (New York 1954).

3) *Wagner, K. W.*, Arch. Electrotechn. **2**, 371 (1914).

4) *Fricke, H.*, J. Phys. Chem. **57**, 934 (1953).

5) *Sillars, R. W.*, J. Inst. Elec. Engrs. (London) **80**, 378 (1937).

6) *Hamon, B. V.*, Aust. J. Phys. **6**, 304 (1953).

7) *Kharadly, M. M. Z.* and *W. Jackson*, Proc. Inst. Elec. Engrs. (London) **100** (III), 199 (1953).

8) *Dryden, J. S.* and *R. J. Meakins,* Proc. Phys. Soc. **70B**, 427 (1957).
9) *Hanai, T., N. Koizumi* and *R. Gotoh,* Kolloid-Z. **167**, 41 (1959).
10) *Hanai, T., N. Koizumi, T. Sugano* and *R. Gotoh,* Kolloid-Z. **171**, 20 (1960).
11) *Bruggeman, D. A. G.,* Ann. Physik **24**, 636 (1935).
12) *Becher, P.,* Emulsions, p. 327 (New York 1957).
13) *Wiener, O.,* Abh. Math. Phys. kgl. Sächs. Ges. Wiss. **32**, 509 (1912).
14) *Fricke, H.,* Phys. Rev. **24**, 575 (1924).
15) See, for example, *Titchmarsh, E. C.,* The Theory of Functions Chap. II (London 1932).
16) *Rue, R. E. D. L.* and *C. W. Tobias,* J. Elektrochem. Soc. **106**, 827 (1959).

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

The Influence of Ultrasonic Waves on the p_H, Conductivity and Gelling Time of Some Succinate Sols

By Y. D. Upadhya and S. P. Mushran

With 6 tables

(Received February 1, 1960)

The influence of ultrasonic radiations on various colloidal systems has been investigated by several workers (1). In recent publications from this laboratory *Prakash* and associates (2) have made a detailed study of the influence of the ultrasonic waves on the stability of a number of sols.

In this paper our results with some gel forming succinate sols are reported. The sols investigated are (A) Zirconium Succinate, (B) Ferric Succinate and (C) Titanium Succinate.

Preparation of the Sols

(A) Zirconium succinate sol was prepared by adding sodium succinate, taken short of precipitation, to a slight excess of zirconium nitrate solution. 150 mls. of 0.357 M zirconium nitrate solution and 90 mls. of 0.25 M sodium succinate with a total volume of 990.00 mls. gave a clear sol, which was purified by dialysis for a period of 96 hrs. The sol set to transparent gels with suitable concentration of potassium chloride.

(B) Ferric succinate sol was prepared by method described by *Bose* and *Mushran* (3). Freshly precipitated and thoroughly washed ferric succinate was dissolved in 300 mls. of M/2 succinic acid by shaking in a Microid shaker. The total volume was kept 575 mls. A wine red coloured transparent sol was obtained. The sol set to transparent gels with potassium-chloride or potassium sulphate solutions of suitable concentration.

(C) Titanium succinate was prepared by adding sodium succinate, taken short of precipitation, to a slight excess of titanium tetra-chloride solution. 160 mls. of $TiCl_4$ containing 11.834 gms. of titanium per litre and 80 mls. of 0.25 M sodium succinate, with a total volume of 320 mls. gave a clear sol, which was purified by dialysis for a period of 18 hours. The sol gave transparent gels with suitable concentration of potassium chloride.

Ultrasonic Apparatus

The source of ultrasonic power was a *Mullard* high frequency generator with a barium titanate transducer working at 225 watts, the transducer furnishing a frequency of 1 MC/s. The transducer was immersed in a circulation bath maintained at a constant temperature. The sols were kept in jena glass vessel suitably clamped and immersed in the circulation bath. The distance between the vessel and the transducer was carefully adjusted in a manner that a good fountain was obtained.

Electrometric Measurements

The conductivity measurements were made using a L and N drum type bridge, length 1000 cms, an audio-oscillator with a tuning fork giving a constant frequency of 1000 c/sec, a tunable head phone and an immersion cell of the type GM 4221.

p_H measurements were carried out using a L and N p_H meter with a glass electrode. The instrument was properly standardised by the determination of its asymmetric potential using a standard solution of potassium hydrogen phthalate.

All electrometric measurements were made at a bath temperature of 35° C.

Gelling Time

Gelling time was determined by the method described by *Bose* and *Mushran* (4) using drops of barium sulphate suspension. The results on the influence of ultrasonic waves on the p_H and conductivity are given in tables 1–3, and in tables 4–6 are recorded the influences on gelling time.

Table 1

Showing the effect on p_H and conductivity of Zirconium Succinate Sol

Exposures	0	1	2	3	4 hrs.
p_H	3.10	3.08	3.06	3.04	3.00
Sp. Cond. $\times 10^4$	4.363	4.526	4.751	5.010	5.328 mhos.

Table 2

Showing the effect on p_H and conductivity of Ferric Succinate Sol

Exposures	0	1	2	3	4 hrs.
p_H	2.65	2.62	2.60	2.59	2.58
Sp. Cond. $\times 10^4$	2.224	2.279	2.325	2.366	2.398 mhos.

Table 3

Showing the effect on p_H and conductivity of Titanium Succinate Sol

Exposures	0	1	2	3	4 hrs.
p_H	2.55	2.50	2.45	2.41	2.38
Sp. Cond. $\times 10^3$	4.929	5.032	5.093	5.132	5.159 mhos.

Table 4

Showing the effect on gelling time of Zirconium Succinate Sol

Vol. of Sol = 3.00 mls; Total Vol. = 4.50 mls.
Time of Exposure = 1 hour; Temp. = 35° C

Amount of N/20 KCl	1.20	1.10	1.00	0.90	0.80 mls.
Gelling time of Unexposed Sol	2.00	4.00	6.00	11.00	19.00 mts.
Gelling time of Exposed Sol	4.00	7.00	11.00	19.00	32.00 mts.

Table 5

Showing the effect on gelling time of Ferric Succinate Sol

Vol. of the Sol = 2.00 mls; Total Vol. = 4.00 mls.
Time of Exposure = 1 hour; Temp. = 35° C

Amount of N/2 KCl	1.90	1.80	1.70	1.60	1.50 mls.
Gelling time of the Unexposed Sol	12.00	16.00	22.00	27.00	36.00 mts.
Gelling time of the Exposed Sol	14.00	19.00	24.00	30.00	39.00 mts.

Table 6

Showing the effect on the gelling time of Titanium Succinate Sol

Vol. of the Sol = 2.00 mls; Total Vol = 3.00 mls.
Time of Exposure = 1 hour; Temp. = 35° C

Amount of N/4 KCl	0.90	0.80	0.70	0.60	0.50 mls.
Gelling time of the Unexposed Sol	4.00	6.00	9.00	13.50	20.00 mts.
Gelling time of the Exposed Sol	7.00	10.00	14.50	22.00	31.00 mts.

Discussion

A perusal of the data presented in the tables 1 to 6 shows that on exposing the sols to ultrasonic waves there is a significant decrease in the p_H values and an increase in the conductivity and the gelling time. The succinate sols studied in this paper are positively charged due to the preferential adsorption of the metal cations and also of the hydrogen ions obtained by the hydrolysis of the metal salt. The ultrasonic effect evidently is to release some of the adsorbed ions specially hydrogen ions from the colloidal micelles, bringing about an increase in conductivity and decrease in p_H values. This suggests a decrease of stability due to the diminution of electric charge as a result of the desorption of ions which would lead to a decrease in the gelling time, gelation being similar to coagulation. An increase in the gelling time is however observed.

In numerous publications (5) from these laboratories the existence of micellar structures in such gel forming sols has been demonstrated and it has been shown that anything that discourages structurations retards gelation. Undoubtedly therefore the microscopical agitation arising out of the action of the ultrasonic waves leads to partial breaking of such structures with the result that the gelling time of the exposed sol increases. The ultrasonic influences on the sols investigated are chiefly due to cavitation. Other secondary effects such as the distortion of the electric double layer, the increase in the relative movement of the colloidal particles, the friction between the particles due to mutual collisions as well as with the solvent molecules also affect their stability.

Summary

The gel forming zirconium, titanium and ferric succinate sols have been exposed to ultrasonic radiations. The conductance, p_H and gelling time of the exposed and unexposed sols have been determined. It has been observed that the ultrasonic irradiation causes an increase in the conductance and gelling time and a decrease in p_H. These results have been discussed and explained.

Zusammenfassung

Die gelbildenden Zirkon-, Titan- und Eisensuccinatsole wurden einer Ultraschallbestrahlung ausgesetzt. Leitfähigkeit, p_H, Gelierungszeit von exponierten und unexponierten Solen wurden bestimmt. Es zeigt sich, daß die Ultraschallbestrahlung ein Anwachsen von Leitfähigkeit und Gelierungszeit und eine Abnahme des p_H verursacht. Diese Ergebnisse werden diskutiert und erklärt.

References

1) *Sata, N.* and *N. Naruse*, Kolloid-Z. **89**, 341 (1939). *Turner, C. F.* and *V. Vanhook*, J. Coll. Sci. **5**, 315 (1950). *Tomberg, V.*, Nature **168**, 292 (1951).

2) *Prakash, S.* and associates, Kolloid-Z. **151**, 72 (1957); **160**, 33 (1958). J. Ind. Chem. Soc. **36**, 696 (1959).

3) *Bose, S. K.* and *S. P. Mushran*, Proc. Nat. Acad. Sci. (India) **28** A, 267 (1959).

4) *Bose, S. K.* and *S. P. Mushran*, Proc. Nat. Acad. Sci. (India) **27** A, 21 (1958).

5) *Upadhya, Y. D.* and *S. P. Mushran*, Proc. Ind. Sci. Cong. **46**, 117 (1959). *Bose, S. K.*, Doctoral thesis (Allahabad University 1957).

From the Department of Colloid Science. University of Cambridge, Cambridge (England)

Studies on the Mechanism of Coagulation

Part 3. The Formation of Positive Silver Iodide Sols in the Presence of Anionic Surface Active Agents

By R. H. Ottewill and A. Watanabe)*

With 10 figures in 14 details and 1 table

(Received January 8, 1960)

Introduction

Two main experimental methods have been employed in studying the coagulation of lyophobic sols.

The classical method consists of adding the coagulating agent to the "formed" sol, often a dialysed and aged sol, and then following the decrease in particle numbers by a suitable technique (1). The other method which has been used, mainly by *Težak* and his collaborators (2), depends on studying the formation of sols in the presence of the coagulating agent. Both methods lead to useful and often complementary information. This is particularly so when the behaviour of inorganic sols is examined in the presence of surface active agents, where, in certain regions of concentration of surface active agents, marked differences in behaviour can be detected by the two methods.

This has been demonstrated by previous work, using both methods, on the stability of negative silver iodide sols in the presence of cationic surface active agents (3, 4).

In the present communication experiments are described on the formation of positive silver iodide sols in the presence of anionic surface active agents; the same surface active agents have been employed as were used for studies on the stability of positive silver iodide sols described in Part I of this series (5). Coagulation studies on sols formed in the presence of the coagulating agents are complicated by the fact that particle growth occurs simultaneously with coagulation in certain concentration ranges. However, calculation of the stability ratio from the experimental optical density against time curves by the procedure reported previously (5) indicates that in certain regions the coagulation mechanism completely overshadows crystal growth.

Experimental

The materials used were identical with those used in Part I (5). The same abbreviations are used for surface active agents as were used in the latter paper.

*) Present Address: Institute for Chemical Research, Kyoto University, Kyoto (Japan).

Optical Density Measurements

These were carried out using a Unicam SP 600 spectrophotometer equipped for automatic recording of optical density (D) changes with time [see previously (3, 5, 6)].

The procedure for studying sol formation in the presence of surface active agents was as follows. An aliquot of the surface active agent solution was added to 5 ml of a silver nitrate stock solution (4×10^{-3} M); the solution was then made up to 10 ml. In this manner solutions were obtained which contained silver nitrate, at a constant concentration (2×10^{-3} M), and the surface active agent at concentrations which varied systematically. 3 ml of this solution were measured into the optical cell and 0,1 ml of potassium iodide solution (3×10^{-2} M) added by means of the adder-mixer device [see Part 1 (5)]; this gave a sol concentration of 1×10^{-3} M at P_{Ag} 3. The final ionic strength in the absence of surface active agents was 2×10^{-3} M; however, since the latter were only usually added in very low concentrations their addition did not normally alter the ionic strength to any great extent.

Microelectrophoresis

Mobility measurements were carried out using the apparatus and method previously described (7). Measurements were commenced 15 minutes after formation of the sols.

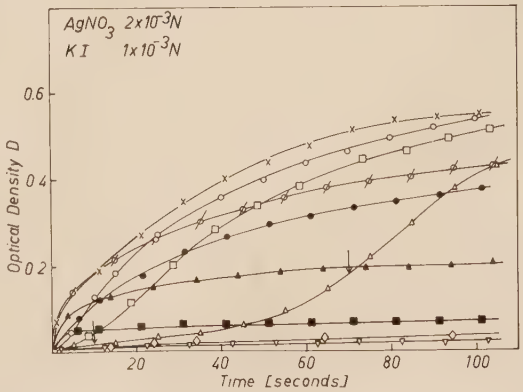


Fig. 1. Optical density against time curves for the formation of silver iodide in the presence of various concentrations of Manoxol OT:
▽ 2.0×10^{-6} M; ◇ 4.5×10^{-6} M; △ 5.0×10^{-6} M;
□ 6.0×10^{-6} M; ○ 7.0×10^{-6} M; × 1.0×10^{-5} M;
● 2.0×10^{-5} M; ⌀ 3.0×10^{-5} M; ▲ 4.0×10^{-5} M;
■ 5.0×10^{-5} M.
↓ Electron micrographs taken (see fig. 2)

The solutions were prepared in the manner described above, and concentrations were so chosen that the final sol concentration, p_{Ag} and ionic strength were exactly the same as employed for turbidity measurements.

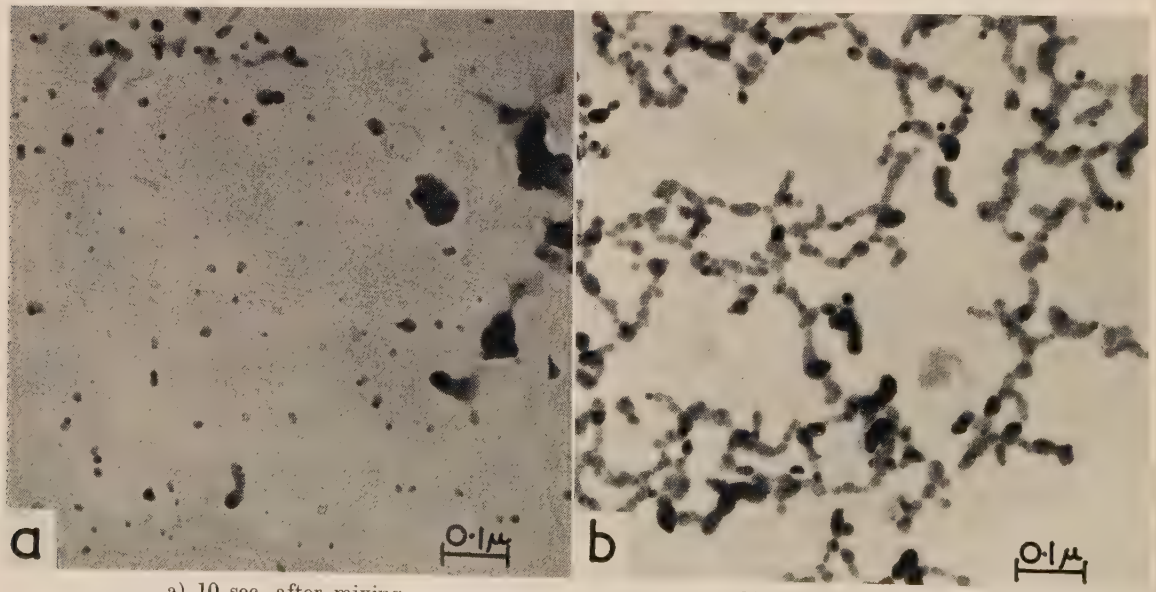
Results

Optical Density Measurements

The changes in optical density with time which occurred after mixing the silver nitrate solutions with potassium iodide were strongly influenced by the presence of surface active agents. Typical examples of the optical density against time curves are given in fig. 1; these curves are for the formation of silver iodide sols in the presence of Manoxol OT (dioctyl sodium sulphosuccinate). It is clear that in some regions of surface active agent concentration the curves have very similar shapes to those obtained on the addition of surface active agents to previously formed sols (see Part 1, 5) and in the coagulation range the early stages of the curves are usually sufficiently linear to enable accurate values of $(dt/dD)_{t\to 0}$ to be obtained.

However, under certain conditions the curves differed markedly from those obtained in the coagulation of sols. For example, at low concentrations of surface active agent more pronounced "sigmoid curves" were obtained. Electron micrographs taken of the sol 10 sec. and 70 sec. after mixing are given in fig. 2a and 2b. In the initial stage of the reaction almost no coagulation appears to be taking place, whilst in the later stages dense networks of coagula are formed. This suggests that the first portion of the curve corresponds to crystal growth and that the rapid increase of optical density in the later stages is due to slow coagulation.

The general aspects of the influence of surface active agents on the formation of sols are shown clearly by plotting optical density, at different times after mixing, against the logarithm of the molar concentration of surface active agent (3). The curves for SDS plotted in this manner are given in fig. 3. The turbidity change is very marked over a certain concentration range of surface active agent and gives a clear distinction between the regions of stable sol formation and regions of coagulation. A similar sharp division is also found in the case of coagulation by simple inorganic electrolytes, and a well defined critical coagulation concentration can be obtained by extrapolating the steepest part of the curve to the concentration axis (2, 3). The main features of the curves were independent of time from 30 to 120 sec., and over this interval the same values were obtained for the coagulation concentration. In fig. 4 and 5 the curves of optical density 90 sec. after mixing against log molar concentration are given for the various surface active agents employed. The critical coagulation concentrations obtained from these curves are given in table 1.



a) 10 sec. after mixing b) 70 sec. after mixing

Fig. 2. Electron micrographs of silver iodide formed in the presence of 5×10^{-6} M Manoxol OT (see fig. 1).

Table 1

Critical Coagulation Concentrations for Anionic Surface Agents obtained from D against log c curves

Surface Active Agent	Critical Coagulation Concentration (M)
SDeS	5.0×10^{-4}
SDS	6.3×10^{-5}
STS	1.5×10^{-5}
SDSO	6.6×10^{-5}
SDBSO	2.8×10^{-5}
Manoxol OT	8.7×10^{-5}

Strong adsorption of the surface active agents is indicated by the small coagulation values, the strength of adsorption as a function of chain length being STS > SDS > SDeS, and with head group size at constant chain length being Manoxol

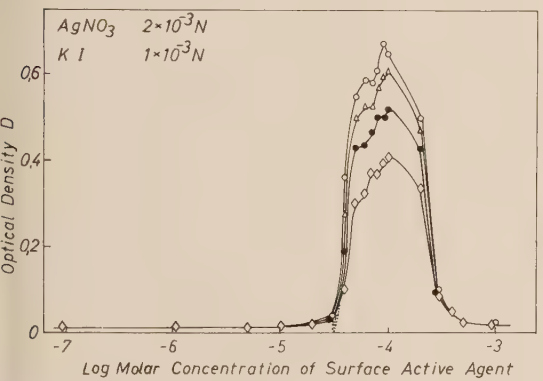


Fig. 3. Optical density against log molar concentration of sodium dodecyl sulphate at different time intervals after mixing; —◇— 30 sec.; —●— 60 sec.; —△— 90 sec.; —○— 120 sec.

OT > SDBSO > SDSO. Direct comparison of these curves with those given in fig. 11 of Part I (5) shows that in the coagulation region the behaviour is almost identical although the coagulation range appears to be slightly broader in the case of sol formation. This, however, would be expected on the basis of the higher ionic strength.

Electrophoretic Experiments

The zeta potential against log concentration of SDS curve obtained is given in fig. 7; the curve obtained for the addition of SDS to a formed sol is also given for comparison (see Part 1, 5). No difficulties were experienced in obtaining mobility data at SDS concentrations lower than 10^{-5} M, or higher than the concentration corresponding to the electrokinetic zero point of charge; the results were reproducible and no changes in mobility with time occurred. However, in the intermediate region the mobility was found to increase slightly with time and eventually become constant. The latter values were used for the construction of the curve given in fig. 7.

Both the relaxation and *Henry* corrections were taken into consideration in calculating the zeta potential (8); the particle radius was taken to be 100 Å. Although this is to some extent an approximation there is some justification for this (see later). The ζ against log concentration of SDS curve appears to have the same general shape as that obtained in the case of "formed" sols but the reversal of charge occurs at a slightly higher surface active agent concentration. An interesting deviation is that in the case of the formed

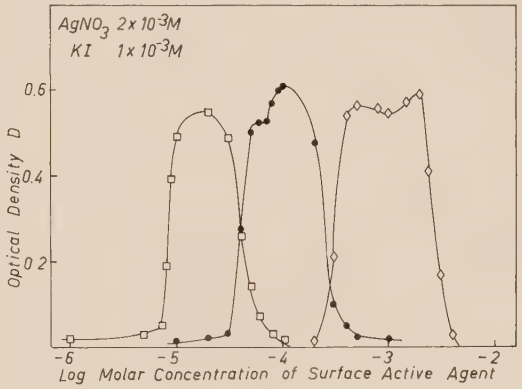


Fig. 4. Formation of silver iodide sols in the presence of alkyl sulphates; —◇— SDeS; —●— SDS; —□— STS. Optical density values taken 90 seconds after mixing

sols a rapid increase in the negative direction was found near the critical micelle concentration (c.m.c.) (5), which was not observed in the present work. In the case of "formed" sols interaction with micelles appeared to occur leading to mutual coagulation; thus binding the micelles to the particles gives a large increase in mobility. When sols are formed in the presence of surface active agents, however, crystal growth appears to be inhibited to a large extent; the nuclei formed are coated with surface active agent which acts as a barrier to ion deposition (9). Thus in the latter case the particles are coated with an adsorbed layer of SDS (high negative charge) from the early stages of formation and the possibility of mutual coagulation with micelles does not occur. This is also confirmed from the optical density against time curves inasmuch as that a second coagulation region did not occur in the neighbourhood of the c.m.c.

The gradient of the curve at the zero point of electrokinetic charge $\left(\frac{d\zeta}{d \log c}\right)_{\zeta=0}$ is a function of the zeta potential of the original surface, ζ^*, the ionic strength (i. e. $1/\varkappa$), the particle radius a and the number of adsorption sites per sq. cm. N_1 (vide part 2 (7), eqs. [1] and [2]); whereas, the concentration of surface active agent at which $\zeta = 0$ is also dependent on the adsorption constant k_2 (i. e. upon the magnitude of the free energy of adsorption). The fact that both curves are very nearly parallel at $\zeta = 0$ suggests that at the time of the electrophoresis measurements the conditions of the two sols were very similar; thus indicating that the assumption of $a = 100$ Å for particle radius was probably a very reasonable one. There is, however, a slight difference in the zero point of charge for the two cases, but since the ionic strength is slightly higher for the present sols than for the "formed" sols this, in fact, is to be expected if other factors are equal.

Electron Microscopy

In fig. 6 electron micrographs taken of the sols formed in the presence of different concentrations of Manoxol OT are given. These micrographs show clearly the occurrence of coagula at concentrations corresponding to the maxima in the optical density against log concentration curve given in fig. 5. It is of interest to note that in this case the coagula are linear networks. In the case of sols formed in the presence of SDS cluster formation was observed and the individual particles were found to have mean radii of ca. 100 Å; in earlier work on the formation of sols in the presence of dodecylpyridinium iodide cluster formation was also observed (9). It would appear that in the case of Manoxol OT the adsorption of this material is confined to certain crystal faces and thus adhesion of particles can only occur via these faces (see also 9).

Discussion

The small values for the critical coagulation concentration obtained in the present work are in agreement with the fact that coagulation is caused as a result of the strong adsorption of the surface active agent. Adsorption at low concentrations of surface active agent leads to a decrease in the *Stern* potential (ψ_δ) and hence to coagulation, whilst at higher concentrations a second adsorbed layer is formed with the charged groups of the surface active agent orientated towards the solution; thus the particle builds up a charge of opposite sign to that which it originally possessed and forms a stable sol (4, 5, 7, 10). The mechanism of coagulation therefore appears to be essentially similar to that observed in experiments on "formed" sols. An important difference occurs, however, in the region of the c.m.c. of the surface active agent. In the case of "formed" sols, interaction occurs between the sol particles and the micelles leading to mutual coagulation and hence for these systems a second coagulation region is observed in the neighbourhood of the c.m.c. When the particles are formed in the presence of the surface active agent at the relatively high

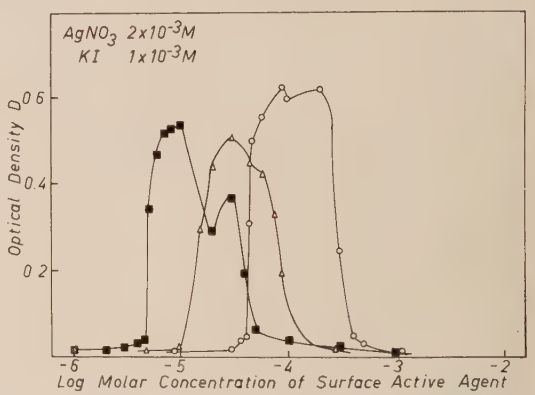


Fig. 5. Formation of silver iodide sols in the presence of various sulphonates; —○— SDSO; —△— SDBSO; —■— Manoxol OT. Optical density values taken 90 seconds after mixing

concentrations near the c.m.c. strong adsorption of the surface active agent appears to occur to the nuclear particles leading to "protected" particles with a high surface charge. Hence growth of the particles is inhibited and a sol of small particle size is obtained. A second coagulation region in the neighbourhood of the c.m.c. is therefore not observed in this case. This difference of behaviour is also reflected in the form of the zeta potential against log c curves in this region (see fig. 7).

Theoretical analysis of the overall kinetics of the sol formation process in order to obtain fundamental information on the stability of lyophobic systems is, however, much more complicated than analysis of the kinetics of coagulation of "formed" sols. In the latter case the kinetics of the reaction in the early stages can be attributed almost entirely to coagulation. In the case of sol

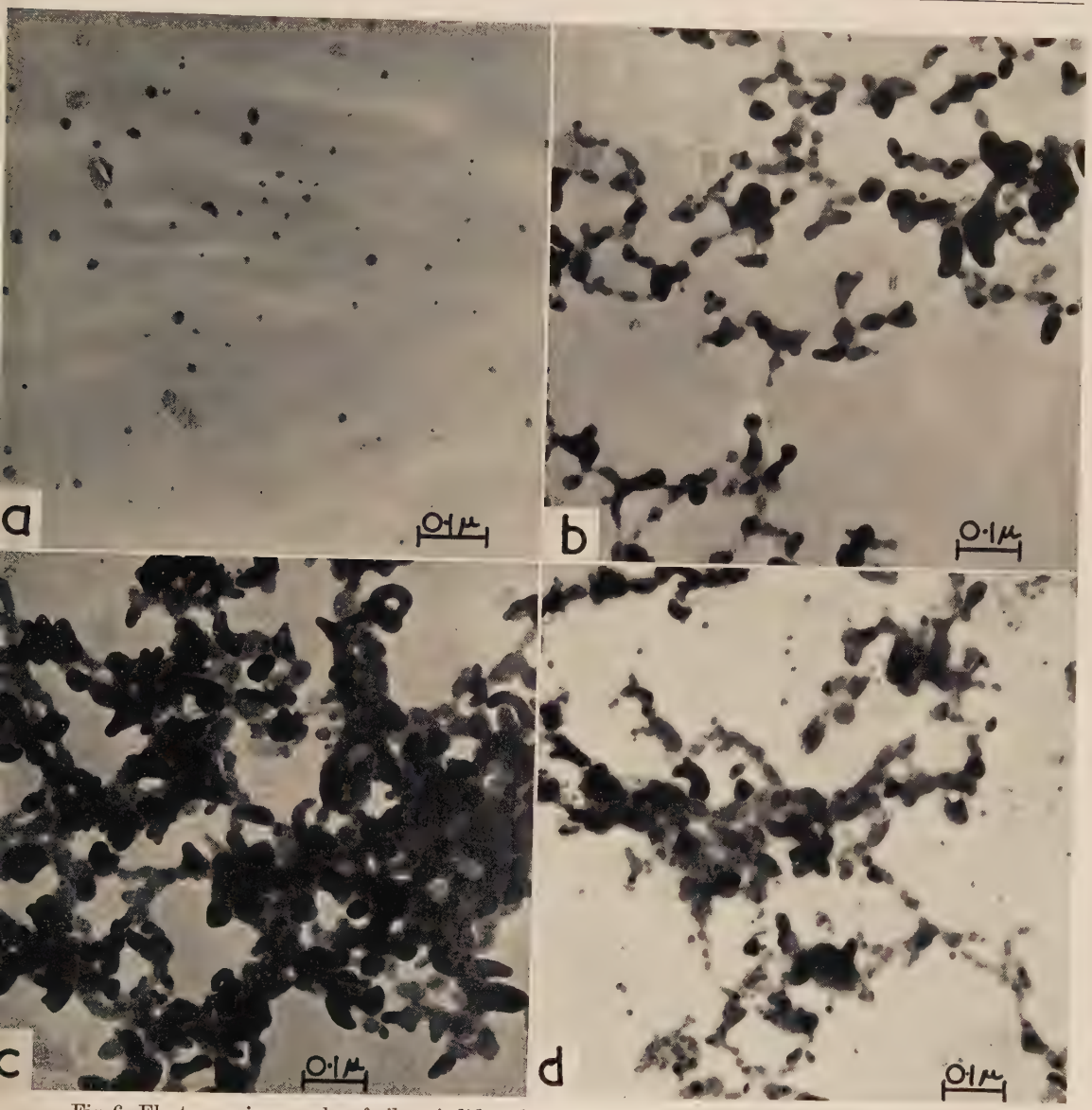
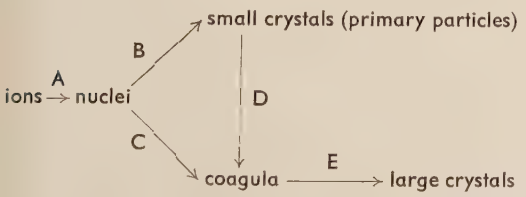


Fig. 6. Electron micrographs of silver iodide sol particles formed in the presence of Manoxol OT
a) 10^{-6} M; b) 8×10^{-6} M; c) 2×10^{-5} M; d) 10^{-4} M

formation a complex series of consecutive and simultaneous reactions occur which involve nucleus formation, crystal growth and coagulation. These can be represented in a simplified schematic manner as:



Reaction *A* will invariably be very fast at reasonably high supersaturations and will be complete before experimental observations are recorded. Thus the reactions mostly observed in the experiments would appear to be *B*, *C* and *D*; a reasonably simple analysis would only appear feasible when one of these reactions is very predominant. The most likely possibility for analysis would appear to be the case, at or near the coagulation concentration, where at very low charge densities the growth to primary particles is very rapid, and thus the reaction observed is the coagulation of the primary particles, i. e. reaction *D*. It is only possible, however, to make this assumption if the

rate of recrystallization of coagula, reaction E, is slow.

It is instructive at this stage to consider the various reactions involved.

Nucleation

It would appear unlikely that the presence of the surface active agent would exert much influence on the initial reaction $Ag^+ + I^- \rightarrow Ag\,I$, provided that the silver salt of the surface active agent is somewhat more soluble than silver iodide. Generally, the formation of nuclei is extremely fast and until the nucleus has attained a certain size stereochemical considerations would restrict

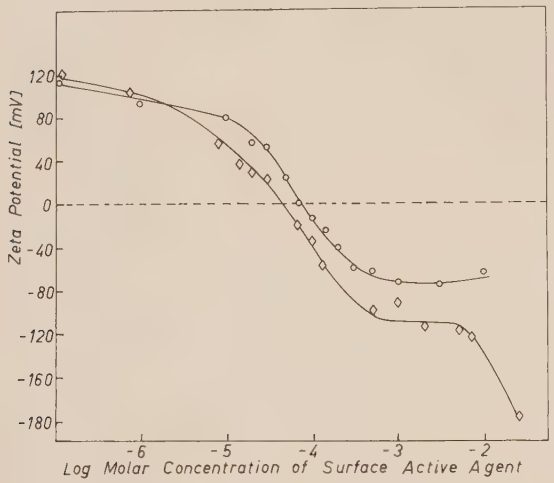


Fig. 7. Zeta potential against log concentration of SDS; —◇— "formed" sol, conc. 5×10^{-4} M; —○— sol "formation", conc. 10^{-3} M

extensive adsorption. Moreover, the solubilities of the silver salts of the surface active agents were fairly high (11), suggesting that the bond strength between the *hydrated* silver ion and the head groups is not high. Hence, binding would probably not occur in the concentration range of major interest until the particle had grown to a certain size of "macroscopic order"; here "macroscopic order" is taken to mean a critical particle size at which the hydrophobic character of the long chain becomes effective in the thermodynamic sense and causes adsorption on to the particle surface.

Moreover, it seems that changes in the interfacial free energy which occur due to adsorption of the surface active agent, would have to be large compared with the intrinsic interfacial free energy, to exert any appreciable effect on the solubility of the particles as a function of particle size. It also appears from calculation that for systems of this type charge effects would be of negligible importance in this connexion (see appendix).

These considerations suggest that, as long as the system is restricted to silver iodide sol formation at constant concentrations of the reactants, the nucleation rate will remain constant even if surface active agent is present in the system. Moreover, at the high supersaturations used in the present work the nucleation rate would be very rapid indeed.

Particle Growth

It would appear reasonable to assume that the mechanism of growth of silver iodide particles is the alternate deposition of silver and iodide ions on the surface of the crystal; we shall at this stage consider only the transference of ions to the surface and will not consider the possible subsequent migration of the ions to a growth step [see for example, *Doremus* (12)]. Thus the growth rate will be determined by the slower step of the two deposition mechanisms. Hence in the case of positively charged particles the growth rate, compared to that of a neutral particle, will be retarded by the slow deposition of silver ions. Conversely, in the case of negatively charged particles the growth rate will be retarded by the slow deposition of iodide ions.

Thus the retardation of particle growth of charged particles can be attributed to two mechanisms. Firstly, the presence of the electrostatic potential barrier and secondly, the deficit of one ion near the surface the second factor is also dependent on the magnitude of the surface potential.

The deposition of ions on the particle surface can be discussed, by analogy to the case of electrode processes (13), by examining the potential energy diagrams for the depositing ions. For the moment only the retarding effect of positive surface charge on cationic deposition will be discussed.

The potential energy diagrams are given in fig. 8. Curve I shows the potential energy curve for an unsolvated adsorbed cation in the external layer of the crystal lattice; under this condition it is probable that the potential in this plane may be identified as ψ_0. Curve II is the potential energy curve for a solvated cation at a distance d_1 from the crystal surface, when the crystal is uncharged. Hence the free energy of deposition is given by $\Delta F_0^{\ddagger}$; in the case of the

growth of ionic crystals it is unnecessary for the depositing ion to be discharged, and hence the potential barrier between these two planes will probably be the potential barrier to be considered for the surface reaction. If the particle surface has a positive charge, an extra potential difference arises between d_0 and d_1. The curve II will therefore be shifted downwards to curve III by an amount $e(\psi_1 - \psi_0)$ for a monovalent cation. As the value of ψ_1 equals zero for curve II, the net increase in the potential energy is $e\,\psi_1$, whence the free energy of activation for a charged surface, $\Delta F^{\ddagger}$, is given by

$$\Delta F^{\ddagger} = \Delta F_0^{\ddagger} + \alpha\, e\, \psi_1$$

where α is a proportionality factor determined by the slope of curve I, such that $0 < \alpha < 1$ (transfer coefficient).

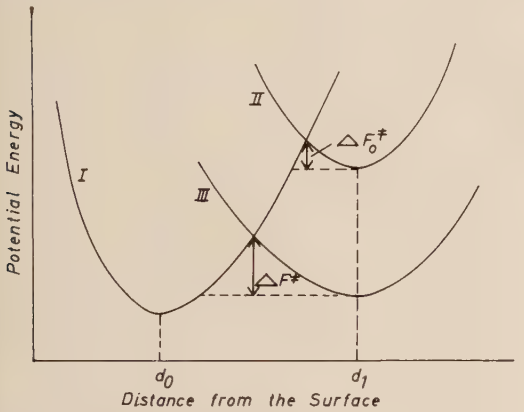


Fig. 8. Potential energy diagram for ion deposition on a particle surface

Thus the surface charge of a particle increases the activation energy for the deposition of the ionic species having a charge of the same sign and this becomes the rate determining step of the crystal growth process. Moreover, for a surface of potential ψ_1, the surface concentration of the ion C_i will be given by

$$C_i = C_{ib}\, e^{-e\psi_1/kT}$$

where C_{ib} is the bulk concentration of the ion; that is the surface concentration of cations is lowered by the presence of a positive surface charge and hence also retards the growth rate.

In the case of the present work, in the regions where the charge of the particles is neutralised by the adsorption of surface active agent, the growth rate would be expected to increase; it is possible however, that if adsorption of surface active agent occurs at the growth steps, the growth process would be "poisoned" to some extent. Thus the growth may be faster than for the charged crystals but will be slower than that for uncharged particles without adsorbed films. It appears safe to conclude therefore that in the present system we have the very rapid formation of a larger number of nuclei (to a radius of ca. 100 Å) followed by a slow growth process. This hypothesis is supported by the electron micrographs (see fig. 2) and is similar to the situation observed by *Hillier*, *Stevenson* and *Turkevich* (14) in the growth of gold sols.

The Coagulation Reaction

At low surface active agent concentrations the surface potential of the sol particles remains sufficiently high to prevent coagulation and thus the change in optical density with time observed is very small. However, with increasing concentration of surface active agent the surface potential decreases and slow coagulation occurs; the rate of crystal growth will also increase slightly (see previously). When the zero point of charge is reached rapid coagulation of the sol occurs and thus if it can be established that the rate of coagulation in this region completely overshadows the rate of crystal growth, then experiments on sol formation can be discussed in a similar manner to studies on the coagulation of "formed" sols. Since the curves of optical density against time in this region (see fig. 1) were of the form expected for rapid coagulation, i. e. D increased linearly with time over the initial portion, the rate constant k_0 was calculated (see, part 1, 5). This was found to be

$$1.74 \times 10^{-12}\ \mathrm{cm^3 \cdot sec^{-1}},$$

whereas theoretically on the basis of *Smoluchowki*'s analysis of coagulation rates (15) a value of $10.8 \times 10^{-12}\ \mathrm{cm^3 \cdot sec^{-1}}$. would be expected. Experiments on the coagulation of positive silver iodide sols by sulphate ions led to values of k_0 of $5.04 \times 10^{-12}\ \mathrm{cm^3}$. sec. in much better agreement with the theoretical value (5). In the present case, however, although the agreement between theoretical and experimental values is not so good it does indicate that in this region rapid coagulation of the primary particles (reaction D) appears to be the dominant reaction. On this basis therefore coagulation values obtained in experiments on sol formation should be in substantial agreement with those obtained in experiments on "formed" sols.

It was of interest therefore to calculate the stability ratio W for the curves obtained in the present work using the equation,

$$\log W = \log \left(\frac{dt}{dD} \right)_{t \to 0} - 1.32$$

and to compare the log W against log c curves with those obtained in part I; the factor 1.32 appears instead of 1.46 [see eq. [7], part I (5)] due to the slight difference in sol concentration.

The curves obtained in this manner are given in fig. 9 and 10. In general, the curves have a similar form to those obtained with "formed" sols (see part I, 5, fig. 6, 7 and 8), although certain differences occur. For

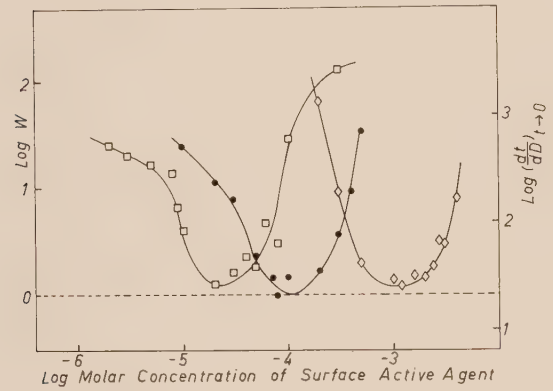


Fig. 9. Log $(dt/dD)_{t \to 0}$ against log c curves; —◇—SDeS; —●— SDS; —□— STS

example, in the present work the coagulation ranges are broader and, in fact, are broader than expected on the basis of the slightly higher ionic strength used ($\tau = 1.45$ compared with 1.23). Moreover, the values of stability at concentrations of surface active agent lower than the coagulation concentration are lower than those for the "formed" sols. This effect could be attributed to a slightly different particle size, which, however, appears to be of the order of 100 Å and is therefore not so different, or to the effect of crystal growth; the latter process would involve an increase in optical density and therefore an apparent decrease in the stability of the sol when calculated in this manner.

At surface active agent concentrations higher than that required for coagulation the stability curves rise to higher values than the corresponding curves for the "formed" sols. As discussed earlier, however, the two systems show marked differences in this region. In the case of "formed" sols mutual coagulation occurs at the c.m.c. and above, or even possibly below it due to interaction with premicelles, whereas in sol formation particle growth is inhibited in this region and stable sols are formed. Thus it would appear more feasible to prepare sols of high stability, protected with surface active agents, by forming them in the presence of the latter compounds than by adding the surface active agent to the sol.

The coagulation concentrations obtained from fig. 8 and 9, using the same method as in the work on formed sols (see Part I) are given in table 2.

A comparison of these values with those given in table 2 of Part I shows that the present values are slightly higher than those

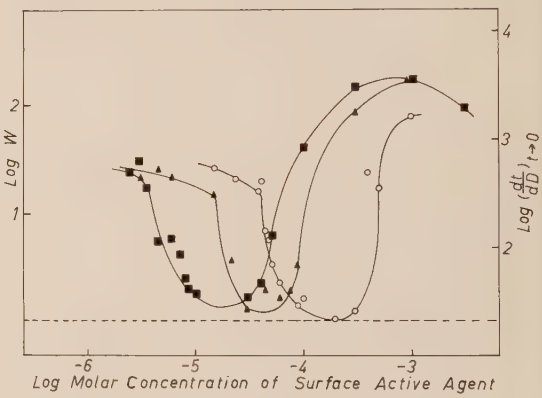


Fig. 10. Log $(dt/dD)_{t \to 0}$ against log c curves; —○— SDSO; —▲— SDBSO; — ■ — Manoxol OT

obtained in the case of "formed" sols; the most strictly comparable values are those at the minimum since extrapolation of the log W curve may be affected by crystal growth. A slightly higher value is to be expected in the present case, however, in view of the higher ionic strength used; it is clear by examination of equation (2) of Part II (7) that the larger the value of τ the larger the value of the concentration of surface active agent at the zero point of change c°. It appears therefore that coagulation values

Table 2

Coagulation Concentrations from log W against log c curves. Positive Silver Iodide Sol, $p_{Ag} = 3$, $\tau = 1.45$

Surface Active Agent	Coagulation Concentration (M)	
	Extrapolation to log $W = 0$	Minimum on log W — log c curve
SDeS	2.8×10^{-4}	1.2×10^{-3}
SDS	3.6×10^{-5}	1.1×10^{-4}
STS	8.0×10^{-6}	2.5×10^{-5}
SDSO	4.7×10^{-5}	1.8×10^{-4}
SDBSO	1.3×10^{-5}	4.6×10^{-5}
Manoxol OT	4.8×10^{-6}	1.8×10^{-5}

obtained by addition of surface active agents to "formed" sols are in good agreement with those obtained by studying the formation of the sol, under similar conditions of sol concentration and ionic strength, in the presence of the surface active agent.

Appendix

According to a well known thermodynamic relation the solubility of small uncharged particles S differs from that of large particles S_∞ according to the equation

$$S = S_\infty e^{\frac{2\gamma M}{aRTd}}$$

where a = particle radius, γ = the interfacial free energy and M and d are the molecular weight and density of the particle respectively. The effect of surface charge on this relationship can be derived by the method of *Knapp* (16) from considerations of the total free energy of the interface F. The latter can be expressed formally as the sum of the interfacial surface free energy F_γ and the electrical contribution F_{el}, viz.

$$F = F_\gamma + F_{el}\,.$$

If we consider spherical particles with a double layer of the simple *Gouy* type, of surface potential ψ (which is probably a poor approximation in the circumstances), then

$$F_{el} = -\frac{\varepsilon a}{2}(1 + \varkappa a)\,\psi^2$$

and

$$F_\gamma = 4\pi a^2\gamma$$

and it follows from thermodynamical operations that,

$$S = S_\infty e^{\left[\frac{2\gamma}{a} - \frac{\varepsilon\psi^2}{8\pi a^2}(1+\varkappa a)\frac{M}{RTd}\right]}.$$

From this relation it would appear that the solubility of the particle is decreased by the presence of a surface charge and that the curve has a maximum in solubility $S_{\max}$ which is given by

$$S_{\max} = S_\infty e^{\left[\frac{(8\pi\gamma - \varepsilon\varkappa\psi^2)^2}{8\pi\varepsilon\psi^2}\right]\frac{M}{RTd}}.$$

For a silver iodide particle, however, with $\gamma = 400$ erg. cm^{-2}, $a = 100$ Å. $\psi = 100$ mV and $\varkappa a = 1.45$, $F\gamma = 5 \times 10^{-9}$ erg and $F_{el} \approx 10^{-11}$ erg and therefore the influence of the electrical contribution on the curve is negligible. For these conditions the value of $a_{\max}$ would be less than 1 Å.

A better method of approach to the problem is to consider the total surface charge density per unit area, σ, of the particle. Thus if this remains constant, and the charge of the particle increases with the radius, and if it is assumed that the total surface charge of a particle q is proportional to the surface area we obtain

$$F_{el} = \frac{q^2}{\varepsilon a} = \frac{16\pi^2 a^3\sigma^2}{\varepsilon}\,.$$

This leads to the relation

$$S = S_\infty e^{\left[\left(\frac{2\gamma}{a} - \frac{12\pi\sigma^2}{\varepsilon}\right)\frac{M}{RTd}\right]}.$$

Substitution of the experimental value of σ, i. e. ca. 3 μ coulomb/cm^2, as extrapolated from *Mackor*'s data (17), however, still gives a negligible contribution for the effect of charge.

It appears safe to conclude therefore that, the effect of charge on the solubility under the conditions used is negligible, and that this effect in itself can be neglected in considering the stability mechanism.

One of us (*A. W.*) wishes to thank the British Council for the award of a Scholarship and the University of Cambridge for the award of the *Oliver Gatty* Studentship. We are also indebted to Mr *R. W. Horne* for taking the electron micrographs.

Summary

The formation of silver iodide sols, at p_{Ag} 3, in the presence of anionic surface active agents has been studied by means of spectrophotometry, microelectrophoresis and electron microscopy. The following surface active agents were used, sodium decyl-, sodium dodecyl-, and sodium tetradecyl sulphates, sodium dodecyl- and sodium dodecyl benzene sulphonates, and Manoxol OT. The coagulation concentrations observed were in the region of 10^{-4}–10^{-5} M; the coagulation concentration was found to decrease with increase of chain length for the same head group and decrease with increase in size of the head group for the same chain length. At concentrations of surface active agent higher than those causing coagulation stable negative "coated" sols were formed. A comparison is made of the influence of surface active agents on "formed" sols and on sol formation. Marked differences were observed in certain regions of surface active agent concentration in the two cases but the coagulation concentrations obtained under both sets of conditions appear to be in good agreement. The mechanism of sol formation in the presence of surface active agents is discussed and it appears that in the neighbourhood of the coagulation concentration the rate of coagulation is much greater than the rate of crystal growth. Hence, semi-quantitative values of stability can be derived from the kinetics of coagulation in this region.

Zusammenfassung

Die Bildung von Silberjodid-Solen bei p_{Ag} 3 in Anwesenheit anionischer oberflächenaktiver Agentien wurde mit Spektrophotometrie, Mikroelektrophorese und Elektronenmikroskopie untersucht. Folgende oberflächenaktive Agentien fanden Verwendung: Natriumdecyl-, Natriumdodecyl-, Natriumtetradecylsulfate, Natriumdodecyl- und Natriumdodecylbenzolsulfate und Manoxol-OT. Die Koagulationskonzentrationen lagen im Bereich von 10^{-4}–10^{-5} M; die Koagulationskonzentration nimmt mit steigender Kettenlänge für die gleiche Kopfgruppe und ebenso mit steigender Größe der Kopfgruppe bei gleicher Kettenlänge ab. Bei Konzentrationen des oberflächenaktiven Agens höher als für Erzeugung der Koagulation werden stabilere, negativ geladene Sole gebildet. Ein Vergleich des Einflusses der oberflächenaktiven Agentien auf fertige („geformte") Sole und auf die Solbildung wurde betrachtet. Deutliche Differenzen lassen sich in gewissen Bereichen der Konzentration der oberflächenaktiven Agentien in diesen beiden Fällen finden, aber die Koagulationskonzentrationen, die für beide Versuchsreihen erhalten werden, scheinen in guter Übereinstimmung zu sein. Der Mechanismus der Solbildung in Gegenwart von oberflächenaktiven Agentien wird diskutiert, und es scheint in der Nachbarschaft der Koagulationskonzentration die Koagulationsgeschwindigkeit viel größer als die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle zu sein. Bis jetzt können halbquantitative Werte der Stabilität aus der Kinetik der Koagulation in diesem Bereich abgeleitet werden.

References

1) *Kruyt, H. R.*, Colloid Science, Vol. 1 (Amsterdam 1952).

2) *Težak, B., E. Matijević* and *K. F. Schulz*, J. Physic. Colloid Chem. **55**, 1557, 1567 (1951).

Težak, B., E. Matijević, K. F. Schulz, J. Kratohvil, M. Mirnik and *V. B. Vouk.*, Disc. Faraday Soc. **18**, 63 (1954).

3) *Matijević, E.* and *R. H. Ottewill*, J. Colloid Sci. **13**, 242 (1958).

4) *Ottewill, R. H.* and *M. C. Rastogi*, Trans. Faraday Soc. **56**, 866 (1960).

5) *Ottewill, R. H.* and *A. Watanabe*, Kolloid-Z. **170**, 38 (1960), part. 1.

6) *Ottewill, R. H.* and *J. A. Sirs*, Bull. Photoelectric Spectrometry Group **10**, 262 (1957).

7) *Ottewill, R. H.* and *A. Watanabe*, Kolloid-Z. **170**, 132 (1960), part 2.

8) *Overbeek, J. Th. G.*, Kolloid-Beih. **54**, 287 (1943).

9) *Horne, R. W., E. Matijević, R. H. Ottewill* and *J. W. Weymouth*, Kolloid-Z. **161**, 50 (1958).

10) *Tamamushi, B.*, Kolloid-Z. **150**, 44 (1957).

11) *Dean, R. S.* and *P. M. Ambrose*, U. S. Bur. Mines Bull., 449 (1944).

12) *Doremus, R. H.*, J. Physic. Chem. **62**, 1068 (1958).

13) *Audubert, R.*, Disc. Faraday Soc. **1**, 72 (1947).

14) *Turkevich, J., P. C. Stevenson* and *J. Hillier*, Disc. Faraday Soc. **11**, 55 (1951).

15) *Smoluchowski, M.*, Z. physik. Chem. **92**, 129 (1917).

16) *Knapp, L. F.*, Trans. Faraday Soc. **17**, 457 (1922).

17) *Mackor, E. L.*, Rec. trav. chim. **70**, 763 (1951).

From the Laboratory of Physical Chemistry, Faculty of Science, Institute "Rudjer Bošković", and Department of Applied Biochemistry, "Andrija Štampar" School of Public Health, Faculty of Medicine, University of Zagreb, Zagreb, Croatia (Yugoslavia)

Electron Microscopy of Ludox Colloidal Silica[1])

By Gj. Deželić, M. Wrischer, Z. Devidé and J. P. Kratohvil[2])

With 5 figures in 6 details and 2 tables

(Received December 17, 1959)

Introduction

In connection to our investigation of Ludox colloidal silica (1) it was desirable to determine the particle size by a method entirely different from light scattering in order to compare and estimate the reliability of the results obtained by means of this method. Electron microscopy seemed as the most convenient method, more so since it does not give only data of particle size, but also of polydispersity and of aggregation of particles. The comparison between light scattering and electron microscopic data was in many cases successful (2–4), and agreement between both methods could be accepted as a proof of the reliability of the results obtained by light scattering and the correctness of the theories involved.

Experimental

The samples of Ludox[3]) were the same as those used for light scattering work [see Table 2 in ref. (1) for technical specifications and relevant data]. The samples were investigated by electron microscopy both uncentrifugated and centrifugated. The centrifugations were performed as previously (1).

For electron microscopic investigations a Trüb, Täuber & Co. instrument (Model KM 4) was used. The distorsion of the image was compensated by separate adjustment and careful measurement of the currents in the double electromagnetic projective lens (5). The instrument was calibrated by means of single samples of striated diatom cell walls, the selected parts of which were at first photographed in the electron microscope and afterwards measured by means of an ordinary microscope at a magnification of 1000 times. The obtained results were then compared with measurements on monodisperse standard polystyrene latex samples[4]). Both data were in a good agreement. The working conditions of the electron microscope were kept constant by inspection of all measuring devices. All photographs were taken at a direct magnification (i. e. on the screen) of 10,500 times. The measurements of particle sizes were done directly from photographic plates using a calibrated low power microscope at a magnification of 10 times.

The Ludox samples used for electron microscopy were diluted with distilled water immediately before use (1 drop of Ludox to 20 ml. of water). Small droplets of these solutions were transferred by means of fine capillary tubes to bronze grids coated with a thin "Mowital" membrane stripped from glass slides. The irradiation of the object was short as the different parts of the preparations were brought into the electron beam immediately before the exposure of the plates. However, no perceivable changes of the samples could be observed even at a longer exposition to the electrons.

For the statistical analysis counts of about 200 particles were made, except in one case when more than 500 particles were counted.

[1]) Contribution No. 85 from the Laboratory of Physical Chemistry.

[2]) Present address: Division of Applied Biology, National Research Council, Ottawa, Canada (post-doctorate fellow for 1959/60).

[3]) Kindly supplied by E. I. du Pont de Nemours & Co., Grasselli Chemicals Department, Wilmington, Del., U.S.A.

[4]) Obtained through the courtesy of Dr. *J. W. Vanderhoff*, Dow Chemical Company, Midland, Mich., U.S.A.

Results and Discussion

The initial aim of our electron microscopic study of Ludox was an attempt to detect the differences in the degree of aggregation of uncentrifugated and centrifugated samples of Ludox. These differences were revealed by light scattering measurements and fully confirmed by present studies. We have chosen as representative examples of electron micrographs those on Figs. 1 and 2 for Ludox sample II, which was the oldest one and in which the phenomena of aggregation were mostly pronounced. Similar differences in aggregation of uncentrifugated and centrifugated preparations were found in all Ludox samples investigated. Although some aggregating of particles during the process of drying is not completely improbable, the differences for the two preparations are striking. Thus, the electron microscopic findings paralleled closely the results of light scattering dissymmetry measurements [see Table 8 in ref. (1)].

Unfortunately, it was not possible to correlate the degree of aggregation with the age of the samples. All samples (except the

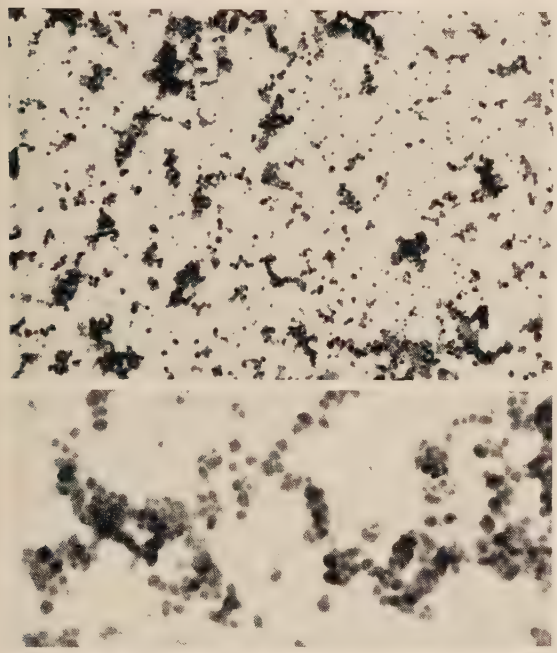


Fig. 1. Electron micrograph of uncentrifugated Ludox sample II: a) magnification 31,500:1; b) magnification 73,500:1

Fig. 2. Electron micrograph of centrifugated Ludox sample II; magnification 31,500:1

Fig. 3. Electron micrograph of uncentrifugated Ludox sample IV (HS-technical); magnification 31,500:1

Fig. 4. Electron micrograph of centrifugated Ludox sample IV (HS-technical); magnification 31,500:1

technical one) were yet several years old upon receiving from the manufacturer and as such showed appreciable aggregation (revealed by dissymmetry of light scattering and electron microscopy). Although the Ludox sample IV (HS-technical) was taken from current production and used immediately upon receipt, it was already rather aggregated. However, after centrifugation it could be used successfully in light scattering work. Figs. 3 and 4 represent the electron micrographs of the technical sample. The micrographs of Ludox published previously (6, 7) showed only few of aggregates. Presumably, the sols used were quite fresh or the aggregates were removed.

From the electron micrographs the distribution of particle diameters could be made and various statistical parameters evaluated. It is necessary to give a review of definitions of quantities involved in the calculations.

The number average and weight average particle weights, M_n and M_w, are given as

$$M_n = \frac{\Sigma\, n_i\, M_i}{N}$$

and

$$M_w = \frac{\Sigma\, n_i\, M_i^2}{\Sigma\, n_i\, M_i}\,, \qquad [1]$$

respectively. Here M_i is the particle weight (this is the weight of one particle expressed in atomic weight unit) of a spherical particle with the diameter D_i, n_i is the number of particles of species i, and N the total number of particles. Since

$$M_i = \frac{\pi\, \varrho\, N_A}{6}\, D_i^3 \qquad [2a]$$

one has

$$M_n = \frac{\pi\, \varrho\, N_A}{6}\, D_n^3 \qquad [2b]$$

and

$$M_w = \frac{\pi\, \varrho\, N_A}{6}\, D_w^3 \qquad [2c]$$

where ϱ is the density of particles and N_A Avogadro's number.

If we use instead of D the diameters in low-power microscope scale units, Δ, we have

$$\bar{\Delta} = \frac{\Sigma\, n_i\, \Delta_i}{N} \qquad [3a]$$

arithmetic mean diameter

$$\Delta_n = (\bar{\Delta}^3)^{1/3} = \left(\frac{\Sigma\, n_i\, \Delta_i^3}{N}\right)^{1/3} \qquad [3b]$$

number average diameter

$$\Delta_w = \left(\frac{\Sigma\, n_i\, \Delta_i^6}{\Sigma\, n_i\, \Delta_i^3}\right)^{1/3} \qquad [3c]$$

weight average diameter

To obtain D (in mμ) one has to multiply Δ with a conversion factor f, which depends on the magnification of the low-power microscope and its scale.

The standard deviations s are (8)

$$\left.\begin{aligned} [s(\Delta)]^2 &= \frac{1}{N-1}\left[\Sigma\, n_i\, \Delta_i^2 - \frac{(\Sigma\, n_i\, \Delta_i)^2}{N}\right] \\ s\,(\bar{\Delta}) &= \frac{s(\Delta)}{\sqrt{N}} \end{aligned}\right\} \quad [4a]$$

$$\left.\begin{aligned} [s(\Delta^3)]^2 &= \frac{1}{N-1}\left[\Sigma\, n_i\, \Delta_i^6 - \frac{(\Sigma\, n_i\, \Delta_i^3)^2}{N}\right] \\ s\,(\bar{\Delta}^3) &= \frac{s(\Delta^3)}{\sqrt{N}} \\ s(\Delta_n) &= \frac{1}{3\,\Delta_n^2}\; s\,(\bar{\Delta}^3) \end{aligned}\right\} \quad [4b]$$

To obtain $s(\Delta_w)$ it would be necessary to undertake complicated calculations. Usually $s(\bar{\Delta})$ and $s(\Delta_n)$ are not very different. Thus we supposed that $s(\Delta_w)$ neither differed too much from $s(\Delta_n)$. Standard deviations in mμ could be calculated by multiplying with the conversion factor as before.

As a measure of polydispersity it is usual to take the ratio m_w/m_n, where m is a quantity proportional to the particle weight and to the third power of D (or Δ):

$$m_w/m_n = D_w^3/D_n^3 = \Delta_w^3/\Delta_n^3\,. \qquad [5]$$

Table 1 gives an example of statistical evaluation of the data.

Table 1

Particle size distribution in Ludox sample IV
1 Δ corresponds to 12.44 mμ (= f)

Δ_i	n_i	Summations:
0.4	1	
0.6	3	$N = \Sigma\, n_i = 514$
0.8	6	$\Sigma\, n_i\, \Delta_i = 787.6$
1.0	38	$\Sigma\, n_i\, \Delta_i^2 = 1{,}289.28$
1.2	102	$\Sigma\, n_i\, \Delta_i^3 = 2{,}154.74$
1.4	95	$\Sigma\, n_i\, \Delta_i^6 = 13{,}594.39$
1.6	99	
1.8	90	
2.0	62	$\bar{D} = 19.07$ mμ $\quad s(\bar{D}) = \pm 0.22$ mμ or 1.15%
2.2	10	$D_n = 20.07$ mμ $\quad s(D_n) = \pm 0.21$ mμ or 1.04%
2.4	3	$D_w = 22.99$ mμ
2.6	3	$m_w/m_n = 1.51$
2.8	1	
3.0	1	

From the same data it is possible to conclude on the type of distribution. Fig. 5 shows a histogram and a theoretical normal distribution curve calculated for that case. It seems that Ludox particles are nearly normally distributed, but the log normal distribution is a good approximation too. To compare the results of electron microscopy with those obtained by light scattering (transmission method), we compiled data for a number of Ludox samples in table 2. One sees that the light scattering data agrees with D_w values, as the theory of light scattering predicts. Since the total experimental error of electron microscopic data was estimated to be about 5% (in our experimental procedure a small systematic error was hardly

Table 2
Comparison of particle diameters of Ludox obtained by electron microscopy and light scattering (D in mμ)

Sample	Description	$\bar{D}$	D_n	D_w	m_w/m_n	D_R	D_M	% Deviation from D_w	
								D_R	D_M
Ludox I	centrifugated	18.21 ± 0.34	19.63 ± 0.33	23.4	1.70	22.7	23.5	— 3.0	+ 0.4
Ludox II	centrifugated	22.17 ± 0.29	22.90 ± 0.28	24.8	1.26	—	—	—	—
Ludox III	centrifugated	16.52 ± 0.27	17.43 ± 0.29	20.0	1.52	20.4	21.1	+ 2.0	+ 5.5
Ludox III	centrifugated; diluted solutions 3 months old	16.88 ± 0.30	17.89 ± 0.32	20.7	1.54	21.1	21.8	+ 1.9	+ 5.3
Ludox IV	centrifugated	19.07 ± 0.22	20.07 ± 0.21	23.0	1.51	22.8	23.5	— 0.9	+ 2.2

$\bar{D}$ – arithmetic mean average diameter from electron micrographs
D_n – number average diameter from electron micrographs
D_w – weight average diameter from electron micrographs
D_R – light scattering diameter from *Rayleigh* theory
D_M – light scattering diameter from *Mie* theory.

to avoid), and that of light scattering to the same extent, it is evident that the agreement between the two methods is very good.

At the end it may be of interest to note that it was possible to regenerate the solution which turned to a gel because of partial loss of water from the concentrated solution. If the loss of water was not too high, the particle size distribution in regenerated solution and its parameters remained nearly unchanged.

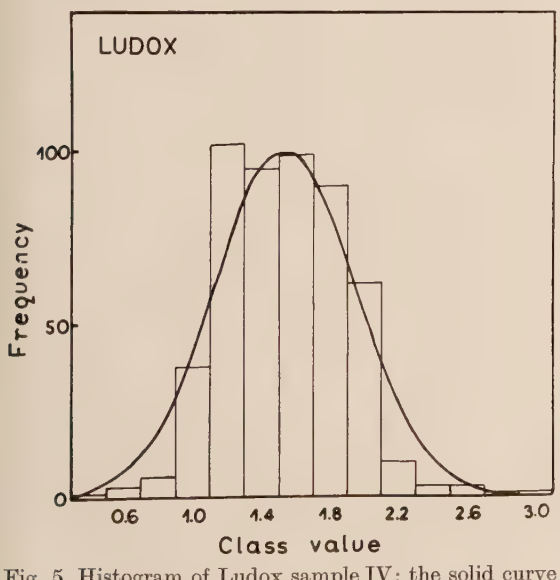


Fig. 5. Histogram of Ludox sample IV; the solid curve represents a calculated normal distribution

Acknowledgement

The authors are indebted to the University of Zagreb for a research scholarship to one of us (*Gj. D.*), and to Professors *B. Težak* and *V. B. Vouk* for many helpful discussions during the course of this work.

Summary

The samples of Ludox colloidal silica, previously studied by light scattering, were examined in electron microscope. A considerable aggregation of particles was noted in solutions. The aggregates were efficiently removed by centrifugation, as was previously indicated by the decrease in dissymmetry of light scattered by the same sols. From the electron micrographs the distribution of particle diameters was evaluated and several averages of particle size calculated and compared with the light scattering results. A very good agreement between the two sets of results was found.

Zusammenfassung

Die vorher durch Lichtstreuungsmethoden untersuchten Proben von Ludox (kolloides Siliciumdioxyd) wurden elektronenmikroskopisch aufgenommen. In den Lösungen wurde eine beträchtliche Teilchenaggregation beobachtet. Die Aggregate konnten durch Zentrifugieren erfolgreich beseitigt werden, was vorher durch die Abnahme in der Unsymmetrie des zerstreuten Lichtes angedeutet wurde. Die Verteilung der Teilchendurchmesser sowie einzelne Durchschnittswerte der Teilchengrößen wurden an Hand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen gemessen bzw. errechnet und mit den Resultaten der Lichtstreuungsmethode verglichen. Die durch beide Methoden gewonnenen Resultate stimmten sehr gut überein.

References

1) *Deželić, Gj.*, and *J. P. Kratohvil*, Kolloid-Z. **171** (im Druck).
2) *Tabibian, R. M., W. Heller* and *J. N. Epel*, J. Colloid Sci. **11**, 195 (1956); *Tabibian, R. M.*, and *W. Heller*, J. Colloid Sci. **13**, 6 (1958).
3) *Bradford, E. B.*, and *J. W. Vanderhoff*, J. Appl. Phys. **26**, 864 (1955).
4) *Alexander, G. B.*, and *R. K. Iler*, J. Phys. Chem. **57**, 932 (1953).
5) *Wegmann, L.*, Helv. Phys. Acta **26**, 448 (1953).
6) *Iler, R. K.*, The Colloid Chemistry of Silica and Silicates p. 116 (Ithaca 1955).
7) *Goring, D. A. I.*, Can. J. Chem. **31**, 1078 (1953).
8) *Goulden, C. H.*, Methods of Statistical Analysis, 2nd Edition, p. 24 (New York 1952).

From the British Rayon Research Association, Heald Green Laboratories, Wythenshawe, Manchester, 22 (England)

The Isotropy of Gaussian Molecular Networks and the Stress-Birefringence Relations for Rubberlike Materials Cross-Linked in Stressed States

By A. S. Lodge

(Received November 29, 1958)

1. Introduction

It is well known that, according to the kinetic theory of rubberlike elasticity in the "Gaussian" approximation, the stress tensor and refractive index tensor for a rubberlike sample subjected to an arbitrary homogeneous deformation at constant volume have the same principal directions and the same anisotropy, i. e. the difference of a pair of principal values of one tensor is proportional to the corresponding difference for the other tensor. Inspection of the published derivations of these relations shows, however, that, in addition to the various well-known assumptions, certain assumptions concerning the isotropy of the material are made, implicitly or explicitly. Thus *James*, at a certain stage (1) in his derivation of the stress-strain relations for a cube of material, assumes the existence of a reference state in which "the network is isotropic on the average". *Treloar*'s calculation (2) of birefringence depends on the existence of an "unstrained" state in which the set of time-average chain displacement vectors can be divided into sub-sets of randomly-oriented equal vectors; this is equivalent to an assumption of isotropy for the network in the unstrained state. *Gotlib*'s recent calculation (3) of birefringence involves a similar assumption.

Such assumptions of isotropy seem reasonable for networks whose cross-links are formed with the sample in a stress-free state, but would appear to require investigation in other cases where additional cross-links are introduced with the sample in a state of stress, since the imposed stress may have the effect of introducing preferred directions in the material. The question arises, in fact, whether it is possible to prepare a rubberlike material which is anisotropic. Recent experimental evidence on this point appears to be mutually contradictory: *Berry*, *Scanlan*, and *Watson* (4), using swelling data to detect anisotropy, find no anisotropy in a sample which is partially cross-linked while stress-free and then further cross-linked in a state of (non-isotropic) stress. *Charlesby* and *von Arnim* (5), on the other hand, have been able to prepare a rubberlike sample which is anisotropic with regard to *Young*'s modulus.

In the present paper we take the model of *James* and *Guth* in the Gaussian approximation and make use of certain results which they derive before they introduce the assumption of isotropy. On this basis, we prove that a rubberlike material is necessarily isotropic (§ 2), and that the stress-birefringence relations previously derived are in fact valid whatever the network connectivity may be (§ 3) i. e. irrespective of whether the cross-links are introduced in stressed or in stress-free states.

These results have application to a recent network model for flowing concentrated polymer solutions (§ 4) and furnish reasons for believing that, as far as the stress-birefringence relations are concerned, a previous restriction to solutions whose viscosity is independent of shear rate may be removed.

2. Elastic Isotropy

In this section, we make use of two results of the *James* and *Guth* theory. The first is that if the surface of an arbitrary volume element of the rubberlike material (certain points of the network being supposed fixed in this surface) is subjected to a homogeneous deformation,

$$x \to x' = \psi \cdot x \text{ (say)}, \tag{2.1}$$

the time-average positions of all network junctions within the element undergo the same deformation, viz:

$$\bar{r}_\tau \to \bar{r}_\tau' = \psi \cdot \bar{r}_\tau .$$

Here, x and r denote Cartesian position vectors relative to a fixed origin; the suffix τ labels junctions; the bar – denotes the time-average; ψ denotes a constant 2nd rank Cartesian tensor characterising the deformation, and $\psi \cdot x$ denotes the scalar product of ψ and x.

The second result is that the configurational entropy S per unit volume of the volume element in any state can be expressed in terms of the junction mean positions $\bar{r}_\tau$ by the equation

$$S = -\{3\,k/(2\,l^2\,V)\} \sum_{\tau>\nu} \sum N^{-1}_{\tau\nu} |\bar{r}_\tau - \bar{r}_\nu|^2 + \text{const.}, \quad [2.3]$$

where k denotes *Boltzmann*'s constant, l the length of a chain link, V the volume of the element, $N_{\tau\nu}$ the number of chain links between junctions τ and ν, and the summation extends over all chains which are effectively joined to the network. $|r|$ denotes the magnitude of the vector r.

Inspection of *James*' paper [reference (1), cf. p. 655 and eq. [4.3] plus the *Boltzmann* relation $S = k \cdot \log$ (no. of configurations)] shows that these results are established without the introduction of any assumption of isotropy.

We now derive an expression for the stress tensor p in an arbitrary state from the expression [2.3] for the entropy, taking care to use a method which is valid whether the material be isotropic or not.

In any infinitesimally small homogeneous deformation $x \to x' = x + \varphi \cdot x$, the work done by the tractions over the surface of an arbitrary volume V of a continuum in a homogeneous state of stress p is given by the double scalar product $\frac{1}{2}\,V\,p : (\varphi + \tilde{\varphi})$, where $\tilde{\varphi}$ denotes the transpose of φ, and the double dot : denotes the double scalar product. For deformations at constant volume, this work is equal to the corresponding change of free energy (const. $- TS$) arising from the change in entropy [2.3], where T denotes the absolute temperature. Using [2.2] with $\psi = 1 + \varphi$, where 1 denotes the unit tensor, we thus obtain the equation

$$\tfrac{1}{2}\,V\,p : (\varphi + \tilde{\varphi}) = (3\,kT/2\,l^2) \sum_{\tau>\nu} \sum N^{-1}_{\tau\nu} (\bar{r}_\tau - \bar{r}_\nu) \times (\bar{r}_\tau - \bar{r}_\nu) : (\varphi + \tilde{\varphi} + \tilde{\varphi} \cdot \varphi) . \quad [2.4]$$

The term associated with the product $\tilde{\varphi} \cdot \varphi$ is of 2nd order and may be neglected. The resulting equation must hold for all symmetric tensors $\varphi + \tilde{\varphi}$ which satisfy the condition of constant volume which, to the first order in φ, may be written in the form

$$1 : (\varphi + \tilde{\varphi}) = 0 . \quad [2.5]$$

Hence, introducing a scalar *Lagrange* multiplier p_0 in connection with the condition [2.5] and taking account of the symmetry of the tensors multiplying $\varphi + \tilde{\varphi}$ in [2.4], it follows that the stress tensor p is given by the equation

$$p - p_0\,1 = (3\,kT/l^2\,V) \sum_{\tau>\nu} \sum N^{-1}_{\tau\nu} (\bar{r}_\tau - \bar{r}_\nu)(\bar{r}_\tau - \bar{r}_\nu) \equiv \Pi \quad \text{(say)} . \quad [2.6]$$

To investigate the elastic isotropy of the material, it is necessary to express the stress in terms of a tensor describing strain measured from a state in which the stress is zero or isotropic (i. e. a scalar multiple of the unit tensor). Previous treatments have assumed the existence of such a state (the assumption, mentioned in § 1 above, that an "isotropic state" exists is equivalent to the assumption that a state exists for which the tensor Π defined in [2.6] is isotropic); for our purposes, however, it is necessary to prove on the basis of the present model that such a state exists and that it can be attained from an arbitrary state by homogeneous deformation of the material at constant volume. This proof, which will now be given, is quite straightforward and depends on the form of Π as a bilinear function of vectors $\bar{r}$ which behave according to the "affine deformation" law [2.2].

Let us apply any homogeneous deformation ψ to the material, and use primes to distinguish variables associated with the new state. From [2.2] and [2.6] we see that

$$\Pi' = \psi \cdot \Pi \cdot \tilde{\psi} . \quad [2.7]$$

Now Π is a symmetric second rank tensor and therefore has real principal values. Moreover, these are positive, for if λ denotes any principal value of Π and i denotes a unit vector parallel to the corresponding principal direction, so that $\lambda\,i = \Pi \cdot i$, then we have from [2.6]

$$\lambda = i \cdot \Pi \cdot i = (3\,kT/l^2\,V) \sum_{\tau>\nu} \sum N^{-1}_{\tau\nu} \{i \cdot (\bar{r}_\tau - \bar{r}_\nu)\}^2 \geqq 0 .$$

The equality sign here can occur only when $\bar{r}_\tau - \bar{r}_\nu$ is perpendicular to i for all τ, ν, i. e. when all chain vectors are parallel to one plane; this is a limiting case which need not be considered in practice.

It now follows from certain known theorems that a real tensor ψ can be chosen such that the corresponding Π' in [2.7] is isotropic and the associated deformation is at constant volume. To show this, it is perhaps simplest to suppose that some arbitrary Cartesian coordinate system be chosen; we may then interpret the symbols ψ, Π, Π' as the matrices of components representing the corresponding tensors, and the same equations will still apply. We know (6) that a real non-singular transformation exists which puts any symmetric

matrix Π in diagonal form; since the diagonal elements are all positive, a further non-singular transformation may evidently be made to put the resulting matrix as a scalar multiple of the unit matrix. We may now choose ψ to represent the resultant of these two transformations; the transformation equation will be of the form [2.7], and we shall have

$$\Pi' = G\,1\,, \qquad [2.8]$$

where G is an arbitrary positive scalar. Finally, since ψ is non-singular, it can be seen that G may be chosen to satisfy the constant volume condition

$$\det \psi = 1\,. \qquad [2.9]$$

The argument is evidently independent of the choice of coordinate system, and the corresponding results are therefore true for the tensors themselves as well as for the matrices which represent them.

This completes the proof that, starting from any given state, one can reach by homogeneous deformation at constant volume another state in which Π' and therefore (from [2.6]) also the stress p' is isotropic.

Regarding the latter state as reference state, it follows from [2.6], [2.7] and [2.8] that the stress-strain relations may be expressed in the familiar form

$$p - p_0\,1 = G\,(\tilde{\psi}\cdot\psi)^{-1}\,, \qquad [2.10]$$

where $(\tilde{\psi}\cdot\psi)^{-1}$ denotes the tensor reciprocal to $\tilde{\psi}\cdot\psi$. From [2.1] we have $|x'|^2 = x\cdot\tilde{\psi}\cdot\psi\cdot x$ showing that $\tilde{\psi}\cdot\psi$, and therefore also $(\tilde{\psi}\cdot\psi)^{-1}$, is a strain tensor, i. e. is a tensor describing changes of particle separation in the deformation $x' \to x$ independent of rigid movements of the material.

The relation [2.10] between the stress and strain tensors is evidently isotropic in the sense that no anisotropic constant tensors are involved; in this sense, therefore, the material is elastically isotropic.

3. Birefringence

In this section, we give a direct derivation of the time-average polarizability for a network in an arbitrary state, making use of the expression derived by *Kuhn* and *Grün* for the time-average polarizability tensor for a single chain whose ends are in specified positions. The derivation is direct in that it is based on the *James* and *Guth* theory and does not involve *Treloar*'s additional assumptions that the junctions may be taken to occupy their time-average positions and that in a certain state the set of time-average chain vectors may be divided into sub-sets of three equal mutually perpendicular vectors. The final results are the same insofar as the anisotropy of polarizability is concerned, and the argument given here may be taken as a justification of *Treloar*'s assumptions.

The time-average or expectation value of the network polarizability will, according to the basic hypothesis of statistical mechanics, be equal to a suitably chosen ensemble average; in our case, this will be the average taken over all possible configurations of the network in a volume element of material subject to certain of the junctions being fixed in the surface of the volume element. It is convenient and permissible to carry out this averaging process in two steps: first over all chain configurations when all junctions have specified positions, and second over all the different possible positions of these junctions. A single bar over a variable will be used to denote the first type of average, and a double bar to denote the complete average.

Accordingly, the required time average $\bar{\bar{Q}}$ of the network polarizability tensor for the volume element considered will be given by the equation

$$Q = \int\cdots\int \overline{\Sigma\Sigma q_{\tau\nu}}\, f_N\,(r_1, r_2, \ldots, r_N) \times d^3 r_1\, d^3 r_2 \ldots d^3 r_N\,, \qquad [3,1]$$

where $q_{\tau\nu}$ denotes the polarizability tensor for the chain joining junctions whose position vectors are r_τ and r_ν, and f_N denotes the joint distribution function for the positions of all the free network junctions, N in number; the summation over τ, ν (as in § 3) extends over all chains in the network.

Clearly $\overline{\Sigma\Sigma q_{\tau\nu}} = \Sigma\Sigma\,\bar{q}_{\tau\nu}$. *Kuhn* and *Grün* have shown that $\bar{q}_{\tau\nu}$, the average polarizability tensor for a chain whose ends are in specified positions r_τ, r_ν, has a principal direction parallel to the chain vector $r_\tau - r_\nu$, and that the corresponding principal value is $B_{\tau\nu} + 2\,C_{\tau\nu}\,|r_\tau - r_\nu|^2$; the other two principal values are equal to $B_{\tau\nu} - C_{\tau\nu}\,|r_\tau - r_\nu|^2$. Here

$$B_{\tau\nu} = (\alpha_1 + 2\,\alpha_2)/3\,N_{\tau\nu},\ C_{\tau\nu} = (\alpha_1 - \alpha_2)/5\,l^2\,N_{\tau\nu}; \qquad [3.2]$$

the chain is assumed to be freely-jointed, of $N_{\tau\nu}$ equal rigid links each of length l and transversely isotropic with principal polarizabilities α_1, α_2 parallel and perpendicular to the link. These results for $\bar{q}_{\tau\nu}$ represent the first terms in a series expansion in which powers of $|r_\tau - r_\nu|/N_{\tau\nu}\,l$ above the second

are neglected. Additivity of polarizability tensors is assumed.

It is convenient for our purposes to express these results in tensor notation as follows:

$$\bar{q}_{\tau\nu} = \{B_{\tau\nu} - C_{\tau\nu}|r_\tau - r_\nu|^2\}\,1 + \{3\,(\alpha_1 - \alpha_2)/5\,l^2\,N_{\tau\nu}\}\,(r_\tau - r_\nu)\,(r_\tau - r_\nu)\,. \qquad [3.3]$$

Thus $\bar{q}_{\tau\nu}$ is a function of the vector $r_\tau - r_\nu$ alone. Interchanging the order of summation and integration in [3.1], we may therefore carry out at once the integration over all variables except r_τ, r_ν; we may then change the remaining variables of integration to r_τ and

$$r_\tau - r_\nu - (\bar{r}_\tau - \bar{r}_\nu) = W\,, \qquad [3,4]$$

and then integrate over r_τ. The results of performing such integrations have been given by *James* (reference (1), eq. [7.5]), and the result in our case may be written in the form

$$\bar{\bar{Q}} = \sum_{\tau>\nu}\sum \int \bar{q}_{\tau\nu}\,R_{\tau\nu}(W)\,d^3\,W\,, \qquad [3.5]$$

where

$$R_{\tau\nu}(W) = (M_{\tau\nu}/\pi)^{\frac{3}{2}} \exp\,(-\,M_{\tau\nu}\,|\,W\,|^2), \qquad [3.6]$$

and $M_{\tau\nu}$ denotes a constant whose value depends on the network connectivity. In accordance with the customary approximation of Gaussian network theory, the integration ranges are extended to $(-\infty, \infty)$.

Using [3.3] and [3.4] to express $\bar{q}_{\tau\nu}$ in terms of W, we find that [3.5] involves certain integrals whose values are as follows: $\int R_{\tau\nu}(W)\,d^3\,W = 1$; $\int R_{\tau\nu}(W)\,W\,d^3\,W = 0$, because $R_{\tau\nu}$ is an even function of W; $\int R_{\tau\nu}(W)\,WW\,d^3\,W = A_{\tau\nu}\,1$, where $A_{\tau\nu}$ is a scalar constant whose value could be given but is not needed for the anisotropy of polarizability which is all that concerns us here. In this way, we find from [3.3] and [3.5] the following expression for the time-average network polarizability tensor in an arbitrary state expressed in terms of the time-average positions of junctions:

$$\bar{\bar{Q}} - c\,1 = [(\alpha_1 - \alpha_2)/5\,l^2] \times \sum_{\nu>\tau}\sum N^{-1}_{\tau\nu}\,(\bar{r}_\tau - \bar{r}_\nu)\,(\bar{r}_\tau - \bar{r}_\nu)\,, \qquad [3.7]$$

where c denotes a scalar whose value depends on the constants $A_{\tau\nu}$, $B_{\tau\nu}$, $C_{\tau\nu}$ and on the variables $|\bar{r}_\tau - \bar{r}_\nu|$. It can be seen that *Treloar*'s use of the assumption that the junctions be taken to occupy their time-average positions affects at most the isotropic term $c\,1$ in this equation.

The expression [3.7] for the network polarizability is similar in form to the corresponding expression [2.6] for the stress tensor, and we have in fact

$$\bar{\bar{Q}} - c\,1 = [(\alpha_1 - \alpha_2)\,V/5\,kT]\,(p - p_0\,1)\,, \qquad [3.8]$$

an isotropic relation between time-average network polarizability and stress. Essentially, this completes the required proof: it shows that for a Gaussian network in any state the polarizability and stress tensors have the same principal directions and similar anisotropy (i. e. the difference of any pair of principal values of one tensor is a constant multiple of the corresponding difference for the other tensor), and that there exists a state, attainable by homogeneous deformation at constant volume, in which the polarizability and stress tensors are isotropic.

The stress-birefringence relations may be deduced as usual (2) from the stress-polarizability relations if we assume that the refractive index tensor has the same principal directions as the polarizability tensor, that corresponding principal values of these tensors satisfy the *Lorenz-Lorentz* equation, and that the principal values of refractive index are nearly equal to one another.

Thus we have $\frac{4}{3}\pi\Delta\bar{\bar{Q}}/V = 6\bar{n}\Delta n\,(\bar{n}^2 + 2)^{-2}$ to the first order in Δn, where Δ denotes a difference of principal values associated with any two chosen principal directions, $\bar{n}$ denotes the arithmetic mean of the three principal refractive indices, and n denotes the refractive index tensor. From [3.8] we have $\Delta\bar{\bar{Q}} = \{(\alpha_1 - \alpha_2)\,V/5\,kT\}\,\Delta p$, and hence, finally, by eliminating $\Delta\bar{\bar{Q}}$, we obtain the familiar equation

$$\frac{\Delta n}{\Delta p} = \frac{2\pi}{45}\,\frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}}\,\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{kT}\,, \qquad [3.9]$$

relating the anisotropies of refractive index and stress.

It should perhaps be emphasized that the above arguments apply in the first instance to a volume element of incompressible material subjected to *homogeneous* deformations. The customary application of the results to each "physically infinitesimal" volume element in an incompressible material subjected to *inhomogeneous* deformations is legitimate provided one makes the additional but physically very plausible assumption that the stress and refractive index tensors in any volume element are affected only to the extent of additive isotropic tensors by the conditions in other volume elements.

4. Flow Birefringence in Polymer Solutions

The foregoing results have an immediate application to the phenomenon of flow birefringence in moderately concentrated polymer solutions according to a certain network model which has recently been considered. On this model, it is supposed that at any given instant a sufficient number of the long-chain molecules in the solution are linked together at a relatively few points along their length by temporary junctions arising from entanglements and secondary forces so that a three-dimensional network, homogeneous in the large, exists throughout the solution. Junctions are continually being broken and new ones created under the influence of the Brownian motion and possibly also of the external forces applied to the solution. It is assumed that changes of chain configurations take place so rapidly in comparison both with the processes of loss and creation of junctions and of flow of the solution continuum that at each instant the network in any given physically infinitesimal volume element may be regarded as a network of given connectivity in thermodynamic equilibrium under a certain stress. This stress is assumed to be determined to within an additive isotropic stress by the configurational entropy of the network calculated in the Gaussian approximation; the effects of solvent viscosity are neglected, and the system is assumed to be incompressible. The birefringence is assumed to arise entirely from the orientation of network chains, each chain being supposed made up of equal rigid freely-jointed transversely isotropic links; contributions from "form birefringence" are neglected.

The system at any given instant is thus identical with a swollen Gaussian rubberlike material of the kind considered in the kinetic theory of rubberlike elasticity except for the fact that the network in the solution will contain junctions which were formed at different times during the flow history when the solution was (in general) in different states of stress. The analysis given in the present paper shows, however, that the stress-birefringence relations [3.9] previously derived in the kinetic theory of rubberlike elasticity are in fact valid for any Gaussian network irrespective of its mode of formation and are therefore valid in particular for any polymer solution which may be described by the network model outlined above.

It should be emphasized that the new derivation of stress-birefringence relations for polymer solutions just given does not depend on two important assumptions which were introduced for the purpose of simplifying the calculations in an earlier derivation (7) based on the network model. In the earlier derivation, it was assumed that the stress and birefringence could be calculated as if the network were a superposition of sub-networks, all junctions in a given sub-network having the same age, and further that the concentration of junctions of any given age was independent of the flow history of the solution. The first of these assumptions would appear to be somewhat arbitrary; the second can be seen (8, 9) to be responsible for the prediction of the theory that the viscosity of the solution is constant (i. e. independent of shear rate). *Philippoff* has pointed out (10) that this predicted constancy of viscosity stands in the way of an attempt to interpret in terms of the network theory his recent observation that several concentrated polymer solutions do in fact have the predicted stress-birefringence properties (10, 11) in the region in which their viscosity varies with shear rate.

The argument presented in the present paper therefore furnishes strong reasons for expecting that, insofar as the network model is appropriate for polymer solutions, the derived stress-birefringence relations will be valid whether the solution viscosity is variable or constant. Strictly speaking it is not, of course, possible to regard this as definitely established until a calculation of viscosity is made on the basis of the network model (with the appropriate assumptions omitted) and yields a variable viscosity.

Acknowledgement

It is a pleasure to acknowledge the help I have received from my colleague Dr. *R. A. Sack*, particularly in the calculation of birefringence.

Summary

Using the model and some results of the *James* and *Guth* theory of rubberlike elasticity, the relations between stress, birefringence, and strain (measured from the unstressed state) are re-derived by an argument which does not make use of certain assumptions used in previous derivations concerning the isotropy of the distribution of vectors joining junction mean positions and the fixing of junctions in their mean positions. It is proved that in the Gaussian approximation a rubberlike material is necessarily isotropic in the sense that the relations between the stress, strain, and refractive index involve no anisotropic constant tensors. The argument is applicable to networks whose junctions are introduced when the material is in different states of stress, and furnishes strong reasons for

regarding the relations between flow birefringence and stress, previously derived on the basis of a network theory for concentrated polymer solutions, as being no longer restricted to solutions of constant viscosity.

Zusammenfassung

Unter Verwendung des Modells und einiger Ergebnisse der Theorie von *James* und *Guth* für Gummielastizität wurden die Beziehungen zwischen Spannung, Doppelbrechung und Verformung (gemessen gegen den unbelasteten Zustand) erneut abgeleitet. Es wurde kein Gebrauch gemacht von den in früheren Ableitungen enthaltenen Annahmen über die Fixierung der Bindungen in mittleren Positionen und über die Isotropie der Verteilung der Vektoren, die diese Positionen verbinden. Es wird gezeigt, daß in der *Gauss*-Näherung eines gummiartigen Materials Isotropie in dem Sinne erforderlich ist, daß die Beziehungen zwischen Spannung, Verformung und Brechungsindex keine anisotropen Tensoren der Konstanten enthalten. Diese Ableitung ist anwendbar auf Netzwerke, deren Bindungen eingeführt werden, während das Material in verschiedenen Spannungszuständen vorliegt, und liefert eine gute Grundlage für die Annahme, daß die Beziehungen zwischen Strömungsdoppelbrechung und Spannung, die früher auf Grund der Netzwerktheorie für konzentrierte Polymerenlösungen abgeleitet wurden, nicht mehr auf Lösungen konstanter Viskosität beschränkt sind.

References

1) *James, H. M.*, J. Chem. Phys. **15**, 651 (1947). cf. line preceding eq. [4.9], p. 659.
2) *Treloar, L. R. G.*, Trans. Faraday Soc. **43**, 277 (1947).
3) *Gotlib, Iu. Ia.*, Doklady Akad. Nauk, S. S. S. R., **114**, 57 (1957). English translation, Soviet Phys. "Doklady" **2**, 210, cf. eq. [13].
4) *Berry, J. P., Scanlan, J.* and *W. F. Watson*, Trans. Faraday Soc. **52**, 1137 (1956).
5) *Charlesby, A.* and *E. von Arnim*, J. Polymer Sci. **25**, 151 (1957).
6) cf. e. g. *Ferrar, W. L.*, Algebra p. 148, theorem 47 (Oxford 1941).
7) *Lodge, A. S.*, Trans. Faraday Soc. **52**, 120 (1956).
8) *Green, M. S.* and *A. V. Tobolsky*, J. Chem. Phys. **14**, 80 (1946).
9) *Yamamoto, M.*, J. Phys. Soc. Japan **12**, 1148 (1957).
10) *Philippoff, W.*, J. Appl. Phys. **27**, 984 (1956).
11) *Philippoff, W.*, Rheol. Acta **1**, No. 4–6 (1960, in preparation).

From the Institute of General Chemistry, Department of Technical Physics Warszawa 27 (Poland)) and the Synthetic Fibres Factory, Physico-Chemical Laboratory Gorzów Wlkp., (Poland)*

Mechanical Aspects of Fibre Spinning Process in Molten Polymers

Part I. Stream Diameter and Velocity Distribution along the Spinning Way

By Andrzej Ziabicki and Krystyna Kędzierska

With 14 figures and 5 tables

(Received February 26, 1960)

Introduction

Fibre spinning from molten polymers is a process in which the mechanical effects as thermal and structural ones determine fibre properties. The course of fibre formation from viscous molten polymer, the variation of stream diameter, velocity, velocity gradient, stress and viscosity are of great interest both from technological and scientifical point of view.

The mechanical analysis of fibre spinning process is closely connected with other works of ours concerning fibre spinning problems – molecular orientation (1, 2) and heat transfer (3, 4). The present paper opens the series consisting of three parts; the next ones will treat the elastic behaviour of polymer melt near by the spinneret and the analysis of forces affecting the fibre formation.

A mechanical analysis of melt spinning process has not been published. Some interesting works on "wet-spinning" by *Kast* (5), *Elsaesser* (6), *Sippel* (7) and *Pupke* (8) were devoted to particular systems and did not give more general analysis of this problem which could be applied to other spinning procedures.

This work in principle deals with the melt spinning process; the general theoretical considerations and conclusions however are valid for every process of fibre formation.

Symbols used

A	cm^2	area of stream (fibre) cross-section
d	cm	stream (fibre) diameter
$D = dV/dy$	sec^{-1}	perpendicular (transversal) velocity gradient (in shearing)
$e = \Delta l/l_0 = \Delta V/V_0$		elongation
E	$dynes/cm^2$	elasticity modulus
F	dynes	tensile force
g	cm/sec^2	acceleration of gravity
$G = dV/dl$	sec^{-1}	parallel (axial) velocity gradient (in viscous traction)

*) Address for correspondence.

$J(\tau)$	cm²/dyne.sec	retardation times spectrum
l	cm	distance from the spinneret measured along the stream (fibre)
L	cm	spinning way (distance from spinneret to the take-up device)
m	g	mass
$p = P/q$	dynes/cm²	shearing stress
P	dynes	shearing force
q	cm²	area of shearing
t	sec	time
V	cm/sec	linear stream (fibre) velocity
W	g/sec	intensity of flow (mass extruded in the unit of time through the spinneret orifice)
λ	dynes.sec/cm²	coefficient of viscous traction ("*Trouton* viscosity")
η	dynes.sec/cm²	viscosity
ϱ	g/cm³	specific mass (density)
$\sigma = F/A$	dynes/cm²	tensile stress
θ	° C	temperature
τ	sec	retardation time

Scheme of Melt Spinning Process (see fig. 1)

A fibre-forming polymer melt is continuously extruded with a constant intensity W through a circular spinneret orifice of diameter d_0. The liquid stream runs down on the spinning way converting in a solid fibre and is wound up by a take-up device D placed on the distance L from the spinneret.

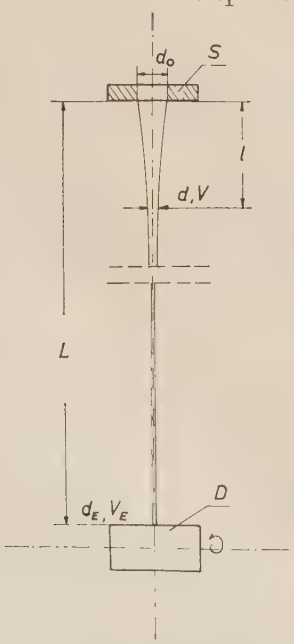


Fig. 1. Scheme of melt-spinning process. S = spinneret, D = take-up device

On the spinning way the liquid stream (fibre) is drawn; the velocity increases from V_0 to V_E (take-up velocity) whereas the diameter decreases from d_0 (spinneret) to d_E (final fibre diameter).

Theoretical

In the following treatment the term "spinning" will be generally used to determine a continuous deformation process in a viscous liquid which leads to the formation of long stream (fibre) regardless of its properties. The spinning is hence a kind of viscous traction as described by an equation of *Trouton* (9):

$$\sigma = F/A = \lambda \cdot G \qquad [1]$$

an analogue to *Newton* equation for shearing:

$$p = P/q = \eta \cdot D. \qquad [2]$$

The coefficient λ in eq. [1] is a material constant like the viscosity η in eq. [2]. For an ideal body with *Poisson* ratio $\mu = 0{,}5$ it is:

$$\lambda = 3\eta. \qquad [3]$$

In the macromolecular systems coefficients λ and η are no more constant and the analogy between viscous traction and shearing is not so close as in simple liquids. The differences in the velocity fields in both phenomena cause that in shearing the coefficient η *decreases* with gradient D whereas the coefficient λ in traction is expected to *increase* with gradient G due to the stable orientation of macromolecules. Such an assumption has been given by *Nitschmann* and *Schrade* (10) and *Aeschlimann* (11). An analysis of the rotation and orientation of elongated particles in both velocity fields given by one of us (2) seems to confirm this assumption.

The "spinnability" of liquid requires that the viscosity increases with velocity gradient. Is this condition not fulfilled the fibre must break due to the rapid thinning. However it is well known that the macromolecular fibre-forming liquids exhibit as a rule a "structural viscosity" i. e. the viscosity *decreases* with velocity gradient. In order to explain this divergence *Schurz* (12) introduced a concept of "differential viscosity" η_d:

$$\eta_d = dp/dD. \qquad [4]$$

The "differential viscosity" was to be responsible for the spinnability of liquids due to its increase with the shear rate D. Such a treatment seems to be incorrect in principle. The *spinning* (viscous traction) should not be considered in terms of *shearing*. The

competent criterion for spinnability should be λ vs. G relation rather than that η_d vs. D. An increase of coefficient λ with velocity gradient G in some special experiments has been found by several authors (10, 11). The problem of spinnability seems however to be open for further discussions and investigations.

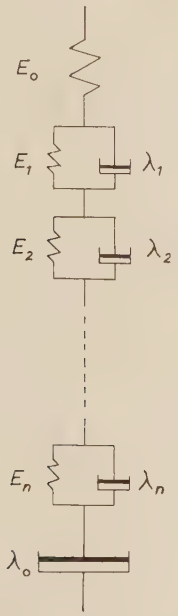


Fig. 2. A rheological model for polymer melt

The deformation of a molten high polymer is a more complicated rheological process than that described by the simple eq. [1]. In the general treatment the behaviour of a molten polymer may be described with a model (fig. 2) consisting of elements of viscosity λ_0, instantaneous elasticity E_0 and an infinite series of *Kelvin-Voigt* elements (retarded elasticity) with continuous spectrum of retardation times $J(\tau)$.

For the above model the elongation e and velocity gradient G are given by formulae:

$$e = \sigma \left[\frac{1}{E_0} + \int_0^\infty [J(\tau)\,1 - \exp(-t/\tau)]\, d\tau + \frac{t}{\lambda_0} \right] \quad [5]$$

$$G = dV/dl = de/dt = \sigma \left[\int_0^\infty J(\tau) \cdot \frac{1}{\tau} \exp(-t/\tau) d\tau + \frac{1}{\lambda_0} \right]. \quad [6]$$

The additional factors very complicating the above relations are: variation of stress (due to the thinning of fibre) and variation of constants E_0, λ_0, $J(\tau)$ – due to the cooling of polymer melt. Hence the general solution of eq. [5] and [6] will be very difficult. For the determination of functions e vs. t or G vs. t direct measurements are more convenient; for a discussion of relations between velocity, velocity gradient, stress and viscosity a simplified model has been considered: a viscous, non-linear body in which the variable coefficient λ is expressed as a function of spinning way l.

$$F = A \cdot \lambda(l) \cdot G \quad [7]$$

where:

$$d\lambda/dl = \frac{\partial \lambda}{\partial G} \frac{dG}{dl} + \frac{\partial \lambda}{\partial \theta} \frac{d\theta}{dl}. \quad [8]$$

In such a treatment the variability of λ with l comprises the dependence of viscosity on velocity gradient (non-linearity of flow), dependence of viscosity on temperature, distribution of velocity gradients along the way and the distribution of temperature along the spinning way. The considered model does not take into account elastic elements of deformation.

Two general conditions should be fulfilled if a spinning without a break is to be accomplished:

1. continuity of flow:

$$A \cdot V \cdot \varrho = \text{const.} = W \quad [9]$$

(for circular cross-section:

$$d^2 \cdot V \cdot \varrho = 4W/\pi \quad [9a]$$

2. limit for maximal stress:

$$\sigma_{\max} < \hat{\sigma} \quad [10]$$

where $\hat{\sigma}$ = tensile strength.

Thus the relation between stress σ and spinning way l determines conditions within which a breakless spinning is possible.

There are three cases to be discussed:

a. The maximal stress does not increase on the spinning way $d\sigma_{\max}/dl \leq 0$. There is no limit for fibre spinning and infinitely long and thin fibres can be spun. Such conditions however are not realized in practice.

b. The stress increases but slowly on the spinning way. Spinning is possible but limited to a certain range of conditions. The limit is $\sigma_{\max} = \hat{\sigma}$.

c. The stress rapidly increases with the spinning way. The thinning of fibre is also rapid and leads to an immediate break due to the exceeding of tensile strength. The spinning cannot be accomplished.

Hence the criterion for conditions which allow to obtain a continuous stream (fibre) is the stress gradient $d\sigma/dl$. On this basis some particular cases will be discussed in order to formulate the conditions necessary for spinning in terms of tensile force, velocity, and *Trouton* viscosity.

The general differential equation of spinning is a combination of eq. [7] and [9a]

(circular cross-section):

$$\frac{1}{V}\frac{dV}{dl} - \frac{F\varrho}{\lambda W} = 0. \qquad [11]$$

The integration with initial conditions: $V(0) = V_0$ and $d(0) = d_0$ leads to velocity and diameter distributions:

$$V/V_0 = \exp\left[\frac{\varrho}{W}\int_0^l \frac{F}{\lambda}\,dl\right] \qquad [12a]$$

$$d/d_0 = \exp\left[\frac{-\varrho}{2W}\int_0^l \frac{F}{\lambda}\,dl\right]. \qquad [12b]$$

The stress gradient may be expressed with 3 equivalent formulae derived from eq. [7] and [9]:

$$d\sigma/dl = \frac{\varrho}{W}\left(F\frac{dV}{dl} + V\frac{dF}{dl}\right) \qquad [13a]$$

$$d\sigma/dl = \lambda\frac{dG}{dl} + G\frac{d\lambda}{dl} \qquad [13b]$$

$$d\sigma/dl = \frac{\varrho V}{W}\left(\frac{F^2\varrho}{W\lambda} + \frac{dF}{dl}\right). \qquad [13c]$$

I. Spinning in liquid of constant viscosity

Assuming $\lambda = \text{const.}$; $d\lambda/dl = 0$; the velocity distribution is given:

$$V/V_0 = \exp\left[\frac{\varrho}{W\lambda}\int_0^l F\cdot dl\right] \qquad [14]$$

and the stress gradient:

$$d\sigma/dl = \lambda\frac{dG}{dl}. \qquad [15]$$

For ideal spinning conditions ($d\sigma/dl \leq 0$) it would be required:

$$dG/dl \leq 0 \qquad [16]$$

or:

$$\frac{\varrho}{W}FV\left(\frac{d\ln V}{dl} + \frac{d\ln F}{dl}\right) \leq 0. \qquad [16a]$$

As the first term in brackets (eq. [16a]) is always positive, the second one must be negative. In other words, when viscosity is constant, an increase of velocity must be accompanied by a decrease of tensile force. The stronger is the force decrease, the longer stream can be spun without a break.

A process in which a decrease of tensile force along the spinning way may be realized is the so-called "gravitational spinning" i. e. the flow of a liquid stream upon its own weight.

The force of gravity is then:

$$F = \varrho\cdot g\int_l^L A\cdot dl \qquad [17]$$

and the force gradient:

$$(dF/dl)_{\text{grav}} = -\varrho\cdot g\cdot A. \qquad [18]$$

An increase of velocity (acceleration) is connected with an additional force decrease due to inertia:

$$(dF/dl)_{\text{in}} = -W\cdot\frac{dV}{dl}. \qquad [19]$$

The resulting force gradient is:

$$(dF/dl) = -W\left(\frac{g}{V} + \frac{dV}{dl}\right). \qquad [20]$$

The differentiation of eq. [7] in respect of l with $\lambda = \text{const.}$ and $A = W/\varrho\cdot V$ gives:

$$dF/dl = \frac{W\lambda}{\varrho}\left[\frac{1}{V}\frac{d^2V}{dl^2} - \frac{1}{V^2}\left(\frac{dV}{dl}\right)^2\right] \qquad [21]$$

From the comparison of eq. [20] and [21] a differential equation for velocity results:

$$\ddot{V} - \frac{1}{V}\dot{V}^2 + \frac{\varrho V}{\lambda}\dot{V} + \frac{\varrho g}{\lambda} = 0 \qquad [22]$$

$$\dot{V} = dV/dl;\ \ddot{V} = d^2V/dl^2.$$

Substituting $V = 4W/\pi d^2\varrho$ an analogous equation for diameter may be obtained:

$$\ddot{d} - \frac{1}{d}\dot{d}^2 + \frac{1}{d^2}\frac{4W}{\pi\lambda}\dot{d} - \frac{1}{K^2}d^3 = 0 \qquad [23]$$

where:

$$K^2 = 8W\lambda/\pi\varrho^2 g.$$

Trouton (9) has given the solution of the eq. [23] for extreme cases. Neglecting the inertia term (low velocity gradients, high viscosity) the general solution results:

$$d = \frac{b}{sh\,b\,l/K}. \qquad [24]$$

The last formula for very long spinning way ($b = 0$) is simplified to:

$$d\cdot l = k_1. \qquad [24a]$$

On the contrary, when the friction term (eq. [21]) may be neglected (low viscosities; high velocity gradients) the solution results:

$$d^4 l = k_2. \qquad [25]$$

All really existing conditions by gravitational spinning give d (l) relations medial between eq. [24] and [25].

It may be shown for such velocity (diameter) distributions that the maximal stress increases with the spinning way length. In certain range however, long, continuous stream can be obtained. *Trouton* has carried out some experiments with various high viscous materials (pitch, tar, wax) and obtained a satisfactory agreement with theory. It is an evidence for the fact that in some special conditions laong, continuous

stream (fibre) can be obtained from a liquid of constant viscosity.

II. Spinning at constant tensile force

For the constant force F = const.; $dF/dl = 0$; the velocity and diameter are respectively:

$$V/V_0 = \exp\left[\frac{\varrho F}{W}\int_0^l \frac{1}{\lambda}\,dl\right] \qquad [26]$$

$$d/d_0 = \exp\left[\frac{-\varrho F}{2W}\int_0^l \frac{1}{\lambda}\,dl\right]. \qquad [27]$$

The stress gradient is now proportional to velocity gradient:

$$d\sigma/dl = \frac{\varrho}{W} F \frac{dV}{dl}. \qquad [28]$$

From the last relation it is evident that the condition of "ideal spinning" ($d\sigma_{max}/dl \leq 0$) may be accomplished only when the velocity gradient tends to zero, i. e. the velocity tends to a constant value.

At constant tensile force it is thus required that an increase of velocity be accompanied by a strong increase of *Trouton* viscosity. Such conditions are very like those occuring in technical spinning procedures. In technical spinning the tensile force is usually great as compared with the stream weight and may be approximately assumed to be constant. On the contrary the apparent *Trouton* viscosity λ strongly increases on the spinning way. This increase may be due to the cooling and solidification of molten polymer (melt-spinning procedure), solvent evaporation and an increase of polymer concentration (dry-spinning method) or coagulation and precipitation of polymer in liquid bath (wet-spinning procedure).

A change of liquid stream (fibre) properties on the spinning way may involve (in technical spinning usually does involve) not only an increase of viscosity but also an appearance of yield stress. The deformation becomes plastic rather than viscous:

$$F - A \cdot \sigma_y(l) = A \cdot \lambda(l) \cdot G \qquad [29]$$

where: σ_y = yield stress.

The eq. [29] comprises two functions of spinning way which characterize the rheological behaviour of liquid stream (fibre). The appearance of a yield stress has an important significance. When $A \cdot \sigma_y$ equals the tensile force F, the velocity gradient vanishes and the velocity, stream diameter and stress become constant. Due to that fact in technical spinning a variation of V, d, σ proceeds on the initial part of spinning way only. Over the certain l the fibre cross-section becomes constant and the condition $d\sigma_{max}/dl = 0$ is approximately accomplished[1]).

The strong increase of viscosity as well as an appearance of the yield stress seem to be necessary conditions for an effective technical spinning process.

III. Spinning in liquid of constant viscosity at constant tensile force

When both the viscosity and the tensile force are constant: F = const.; λ = const.; the velocity, diameter, stress, stress gradient etc. are simple exponential functions of the spinning way:

$$V/V_0 = \exp\left[\frac{\varrho F}{W\lambda}\cdot l\right] \qquad [30]$$

$$d/d_0 = \exp\left[\frac{-\varrho F}{2W\lambda}\cdot l\right] \qquad [31]$$

$$\sigma/\sigma_0 = \exp\left[\frac{\varrho F}{W\lambda}\cdot l\right] \qquad [32]$$

$$d\sigma/dl = \frac{\varrho F}{W\lambda}\exp\left[\frac{\varrho F}{W\lambda}\cdot l\right]. \qquad [33]$$

In such conditions the thinning of a liquid stream is very rapid and the stress momentarily exceeds the tensile strength. There is no spinning possible.

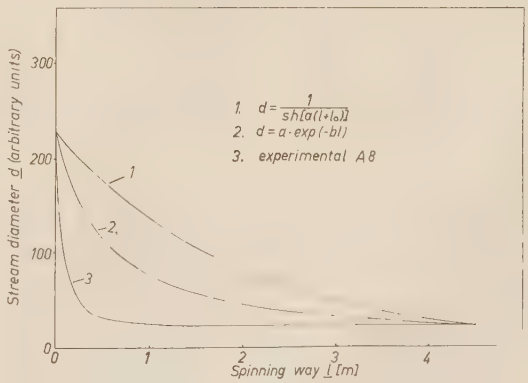


Fig. 3. Stream diameter distributions along the spinning way. 1,2 theoretical, 3 experimental for polyamide

From the above discussion it is evident that either a decrease of tensile force or an increase of viscosity is needed for fibre spinning.

The decrease of force may be accomplished only in some special cases (e. g. gravitational spinning). The technical spinning is based

[1]) In fact the stress would be constant if the force F were constant. Due to the force of gravity the maximal stress always increases with the spinning way length L.

rather on the strong increase of viscosity and the appearance of a yield stress.

The direct measurements of stream diameter on various distances from spinneret allow to calculate the corresponding velocities, velocity gradients and fibre cross-sections and to prove these conclusions in real spinning conditions.

In the fig. 3 three $d(l)$ curves are shown. The experimentally determined characteristic for melt-spun polyamide fibre has been compared with those calculated for gravitational spinning (eq. [24]) and for case III (eq. [31]). It is evident that the experimental curve is more steep than the theoretical ones and involves a long horizontal part of a constant diameter. It is an evidence for the appearance of a yield stress.

There is one remark more to be made. The condition for an "ideal spinning" was a non-increasing *maximal stress* σ_{max}. In all the cases when $F = \text{const.}$, $dF/dl = 0$ the maximal stress in the range $0, L$

$$\sigma_{\max:\,0,\,L} = \sigma(L), \text{ hence } d\sigma_{\max}/dl = d\sigma/dl.$$

However when the force F does vary on the spinning way it is:

$$dF/dl \neq 0; \quad \sigma_{\max:\,0,\,L} \neq \sigma(L).$$

For the considered above gravitational spinning it may be shown that the maximal stress is:

a. when neglected inertia term (eq. 24, 24a):

$$\sigma_{\max:\,0,\,L} = \sigma\left(\frac{L}{2}\right)$$

b. when neglected friction term (eq. 25):

$$\sigma_{\max:\,0,\,L} = \sigma\left(\frac{L}{4}\right)$$

L = whole spinning way = the length of hanging stream (fibre).

Experimental

Material. Most of experiments have been carried out on polycapronamide (A), some comparative investigations comprised polyethylene terephthalate (T) and polystyrene (P).

Polycapronamide $[\eta] = 130$ cm³/g (conc. H_2SO_4) containing circa 2% low molecular products and 0,35% TiO_2.

Polyethylene terephthalate $[\eta] = 60$ cm³/g (phenol-tetrachlorethane) containing 0,5% TiO_2.

Atactic polystyrene $K = 70$ containing 0,5% TiO_2.

Spinning experiments have been carried out on a laboratory melt-spinning machine consisting of melting head, gear-pumps system and take-up device with variable velocities V_E. For the measurements an electrically heated spinneret hold with "hat-shaped" spinnerets has been used. In all experiments monofilaments have been spun.

Stream diameter measurements have been carried out with a specially adapted photographical-microscopical method. A running stream (fibre) was first photographed in a scale 1:1 with an aid of system (fig. 4) consisting of Exacta-Varex photographical apparatus, bellows, objective with a long focal distance, and a flash lamp. A negative pattern on a fine-corn film was measured with a microscope equipped with a *Zeiss* micrometer K 15. The accuracy of this combined method was about ± 3% for fibres with a diameter 0,1 mm. By the spinning experiments some scattering of results was observed due to transversal movements of a running stream. Therefore in every place 3 photographs were made, the most sharp of them selected and measured.

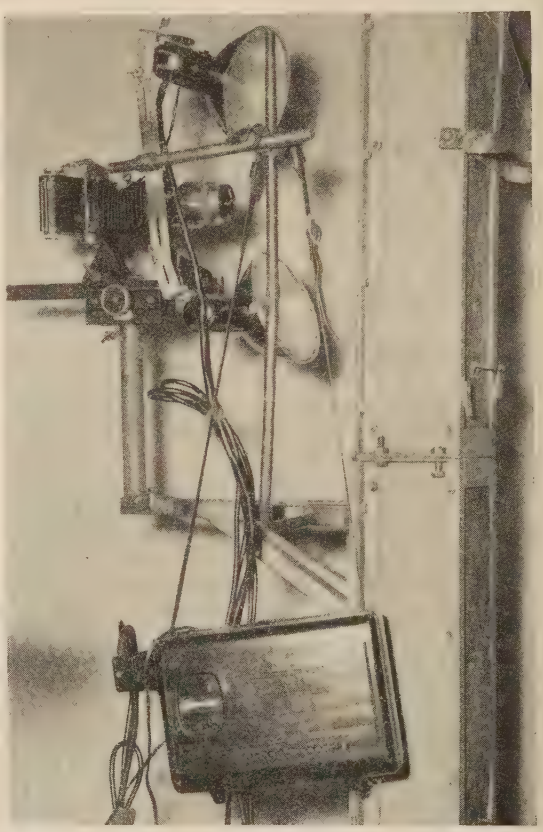


Fig. 4. Apparatus for fibre photographing

Results and Discussion

The profiles of stream (diameter distribution along the spinning way)

In order to compare the $d(l)$ curves, which all had a hyperbolic shape, two characteristics have been applied:

1. half-width value $l_{1/2}$ i. e. the distance from spinneret on which the decrease of diameter amounts half its final value.

$$d(l_{1/2}) = d(0) - \frac{d(0) - d_E}{2}. \qquad [34]$$

2. saturation value l_∞ i. e. the distance from spinneret on which the diameter practically reaches (within the scattering of results) its final, constant value.

$$d(l_\infty) = d_E \qquad [35a]$$

$$V(l_\infty) = V_E. \qquad [35b]$$

It should be noted here that the initial diameter $d(0)$ is not equal to that of the spinneret orifice. The broadening of the melt stream on the first milimeters below the spinneret has been observed and the *maximal diameter* plotted for $l = 0$[2]). Thus:

$$d(0) = d_{max} > d_0. \qquad [36]$$

Because of the very mild decrease of diameter in the final part of $d(l)$ curve it was very hard to determine the saturation value with a satisfactory precision. Therefore the data given in the following tables should be considered as semi-quantitative ones.

The dependence of stream profile on the spinneret orifice diameter d_0 – has been investigated at constant take-up velocity and constant flow intensity. The curves obtained are shown in fig. 5. and their characteristics given in table 1.

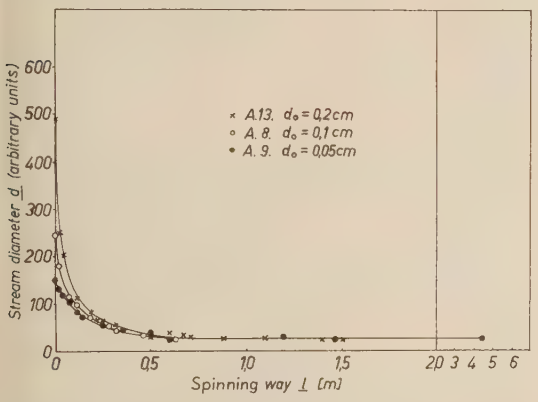


Fig. 5. Stream diameter distributions for various spinneret orifice diameters d_0 (spinning conditions see table 1)

Table 1

Spinning conditions and $d(l)$ characteristics for various spinneret orifices d_0 (Polycapronamide)

Experiment No	d_0 mm	V_E m/min	Fibre titre deniers	$l_{1/2}$ m	l_∞ m
A9	0.5	656	40	0.10	1.4
A8	1.0	656	40	0.05	1.4
A13	2.0	656	40	0.025	1.5
A10	0.5	150[1])	173	0.10	0.7
A5	1.0	210[1])	124	0.05	0.7
A12	2.0	118[1])	221	0.025	0.65

[1]) Gravitational spinning; the effective final velocity V_E was calculated from flow intensity and fibre titre.

From the above results it may be seen that the differences are evident in the initial part of $d(l)$ curves only. The half-width $l_{1/2}$ is proportional to the reciprocal d_0. In the farther parts all curves join. An orifice diameter evidently does not affect the saturation value l_∞.

[2]) The problem of stream broadening will be dealt with in the next paper.

The dependence on take-up velocity V_E – has been shown in a series of experiments carried out at constant flow intensity. The results are given in fig. 6 and table 2.

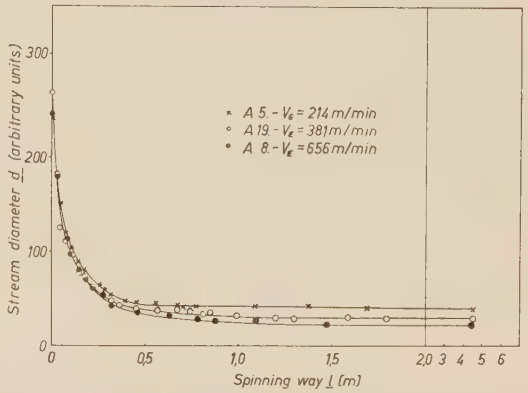


Fig. 6. Stream diameter distributions for various take-up velocities V_E (spinning conditions see table 2)

Table 2

Spinning conditions and $d(l)$ characteristics for various take-up velocities V_E (Polycapronamide)

Experiment No	d_0 mm	V_E m/min	Fibre titre deniers	$l_{1/2}$ m	l_∞ m
A10	0.5	150[1])	173	0.10	0.7
A9	0.5	656	40	0.10	1.4
A5	1.0	210[1])	124	0.05	0.7
A19	1.0	381	68	0.05	1.0
A8	1.0	656	40	0.05	1.4
A12	2.0	118[1])	221	0.025	0.65
A11	2.0	381	68	0.025	1.0
A13	2.0	656	40	0.025	1.5
A14	2.0	1900	13,7	0.025	2.0

[1]) See note in table 1.

The influence of take-up velocity is evident only in the farther part of the spinning way. The higher is the velocity the longer is the way needed for reaching the constant diameter.

The dependence on flow intensity W – has been investigated only by gravitational spinning with W = const. but varying effective velocities V_E. The results are shown in fig. 7 and table 3.

Table 3

Spinning conditions and $d(l)$ characteristics for various flow intensities W (Polycapronamide)

Experiment No	d_0 mm	V_E m/min	W g/min	Fibre titre deniers	$l_{1/2}$ m	l_∞ m
A5	1.0	210[1])	2.82	124	0.05	0.7
A7	1.0	430[1])	9.04	188	0.09	2.0

[1]) See note in table 1.

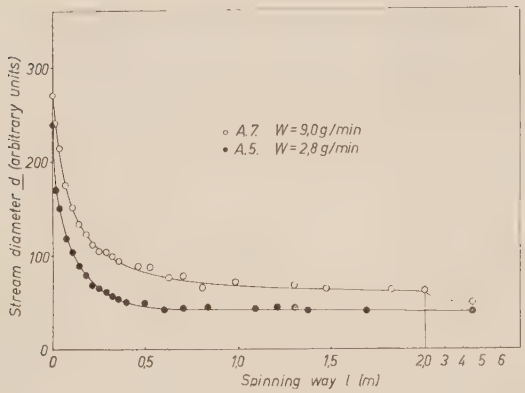


Fig. 7. Stream diameter distributions for various flow intensities W (spinning conditions see table 3)

The varying of flow intensity affects both the initial part of $d(l)$ curve and the final one as evident from the diagrams. The lower is the intensity of flow W the steeper is the curve $d(l)$ and the shorter range of diameter and velocity variation.

The influence of melt temperature θ is evident from the results shown in fig. 8 and table 4.

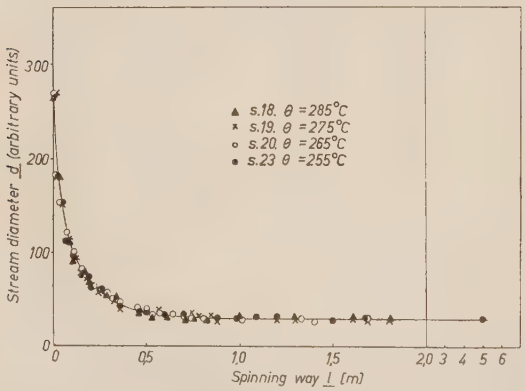


Fig. 8. Stream diameter distributions for various melt temperatures θ (spinning conditions see table 4)

Table 4

Spinning conditions and $d(l)$ characteristics for various melt temperatures θ (Polycapronamide)

Experiment No	d_0 mm	V_E m/min	θ °C	Fibre titre deniers	$l_{1/2}$ m	l_∞ m
A18	1.0	381	285	68	0.04	1.0
A19	1.0	381	275	68	0.05	1.0
A20	1.0	381	265	68	0.045	1.0
A23	1.0	381	255	68	0.04	1.0

It is evident that within the range of temperatures 255–285° C the melt temperature does not affect the profile of stream. Above and below this range however it was impossible to obtain continuous smooth fibres. At temperatures near the solidification (215–230° C) an irregular stream has been observed.

Some comparative investigations have been carried out on other polymers: polyethylene terephthalate and atactic (amorphous) polystyrene. The results as compared with those of polyamide are shown in fig. 9 and in table 5.

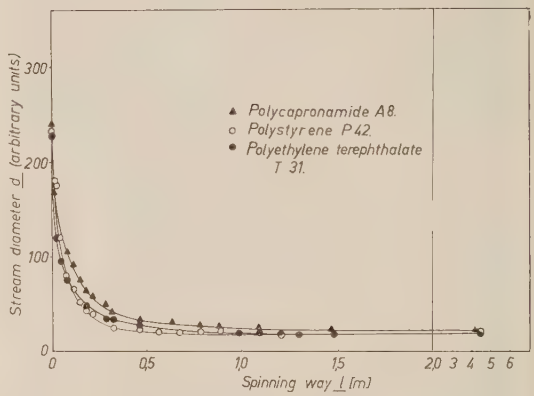


Fig. 9. Stream diameter distributions for various polymers (spinning conditions see table 5)

Table 5

Spinning conditions and $d(l)$ characteristics for various polymers

Experiment No	Polymer	d_0 mm	V_E m/min	Melt temp. °C	Melt viscosity poises[1]	$l_{1/2}$ m	l_∞ m
A8	Polycapronamide	1.0	656	275	2000	0.05	1.4
T31	Polyethylene terephthalate	1.0	656	278	2000	0.045	1.2
P42	Polystyrene	1.0	656	277	6000	0.02	0.7

[1]) Apparent viscosity at very low shear rates, measured with a falling ball method.

It is apparent that the curves $d(l)$ for all polymers have similar hyperbolic shapes. There are however some differences due to the different rheological behaviour. Especially the curve $d(l)$ for high viscous polystyrene with strongly expressed elasticity is evidently more steep than those for condensation polymers. The form of the diameter distribution along the spinning way seems to be common for various polymers regardless of their molecular structure. Moreover the

shape of $d(l)$ curves in melt-spinning and its dependence on spinning conditions are conformity with the results of wet-spinning experiments carried out by *Kast* (5) on cellulose solutions.

Velocity and velocity gradient distribution along the spinning way

Considering the continuity condition (eq. [9]) the velocity V and the velocity gradient G may be calculated from the $d(l)$ relation and flow intensity data. In the first approximation the density of polymer was assumed to be constant. In the fig. 10 the velocity distributions $V(l)$ for polyamide spun with various V_E are shown. In the fig. 11. the corresponding velocity gradients are plotted against the spinning way l.

Similarily, the comparative $V(l)$ and $G(l)$ characteristics for polyamide, polyester and polystyrene are plotted in fig. 12 and 13. All the $V(l)$ curves are S-shaped with a saturation limit V_E. In the discussed spinning experiments for polyamide and polyester the points of inflexion on $V(l)$ curves and maxima on the $G(l)$ curves lay approximately on the same critical distance $l_c = 0.33$ m, regardless of the final velocity V_E. For polystyrene the critical distance is shorter and amounts to approx. $l_c = 0.22$ m.

In the figures 10–13 the experimentally determined range of velocity and velocity gradient variation is drawn with a solid line. Near the spinneret on the first centimeters the velocity gradient should be negative because of the stream broadening–it was not drawn in the diagrams. The final part of velocity variation has been extrapolated because the precision of experiments in this range is too small to calculate V and G from d. The range of extrapolated velocities has been drawn with a dotted line. The horizontal section of the $V(l)$ relations is consistent with direct V_E measurements.

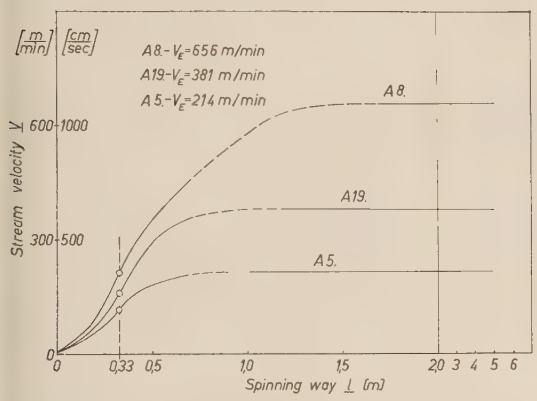


Fig. 10. Velocity distributions for various take-up velocities (see table 2)

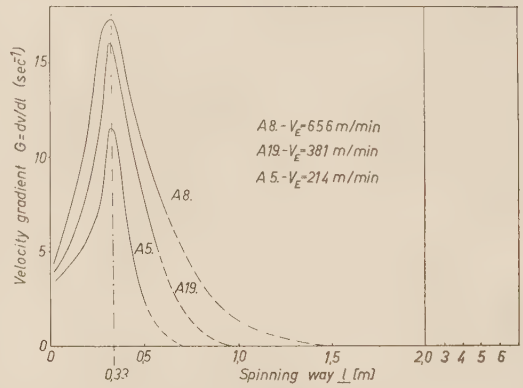


Fig. 11. Velocity gradient distributions for various take-up velocities (see table 2)

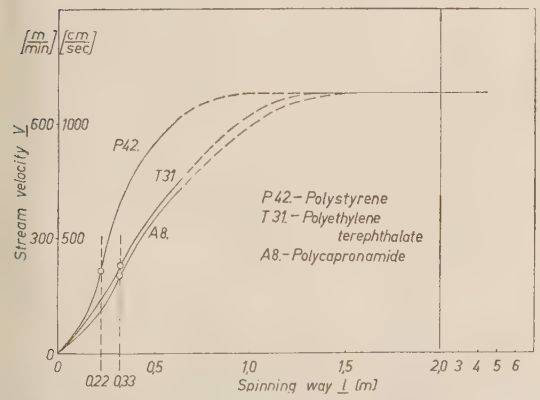


Fig. 12. Velocity distributions for various polymers (see table 5)

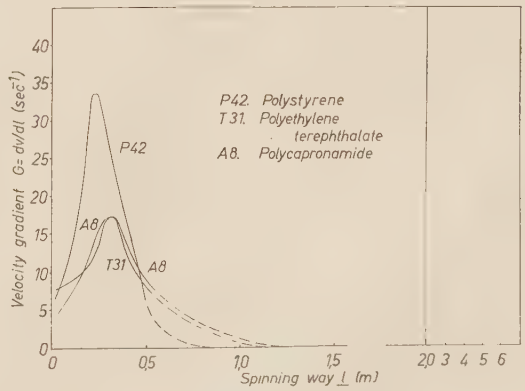


Fig. 13. Velocity gradient distributions for various polymers (see table 5)

The maximal velocity gradients increase with the final (take-up) velocity. For polystyrene which shows a more steep $d(l)$ characteristic and a shorter critical distance l_c the maximal velocity gradient is also higher than that in polyamide and polyester.

As by considering the results of diameter distributions it should be expressed that the general form of velocity and velocity gradient seems to be common for different polymers. The maxima on the $G(l)$ relations have been similarily found by *Elsaesser* (6) in wet-spinning cellulose solutions.

In order to explain the significance of the "critical distance" l_c the following relation was calculated:

$$s(l) = \frac{1}{GA} \cdot \qquad [37]$$

In the first approximation, when $F = \text{const.}$ and no plastic deformation is present ($\sigma_y = 0$) this function is proportional to the coefficient of viscous traction λ:

$$s(l) \sim \lambda(l). \qquad [37\,a]$$

In the fig. 14 this function for one of the polyamide spinning experiments is plotted against spinning way l. It may be seen, that in the "critical distance" l_c, s becomes rapidly more steep. It may be suggested that in the critical distance polymer melt undergoes some structural transition which is accompanied by a rapid increase of viscosity and activation energy of flow. The similar effects in wet-spinning may be due to the gelation of polymer solution.

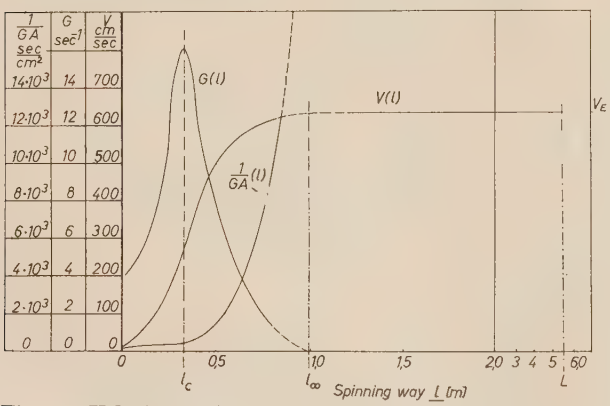


Fig. 14. Velocity, velocity gradient, and function s distribution along the spinning way

The occurrence in all the spinning experiments of a sector of constant velocity suggests an appearance of yield stress σ_y. The constancy of fibre cross-section at constant force is identical with a constant stress; thus the condition of "ideal spinning" is nearly accomplished in practice.

Conclusions

The theoretical discussion and experimental determinations lead to the statement that for the stable technical spinning a strong increase of *Trouton* viscosity along the spinning way is necessary. Also an appearance of yield stress is desired. Both conditions are fulfilled in the examined melts of polyamide, polyester and polystyrene. The analogy between our results for different polymer melts with those obtained by *Kast* (5) and *Elsaesser* (6) on cellulose solutions suggests that the mechanism of fibre formation is generally regardless of the spinning procedure and of the molecular structure of polymer. This mechanism in the first approximation may be described as a plastic traction with an increasing coefficient λ and yield stress σ_y. It is a process involving *continuous change of velocity and diameter* along the spinning way, thus the quite different behaviour to that in so called "cold-drawing" where a definite "flow zone" may be observed.

The point of inflexion on velocity curves and the maximum of velocity gradient is an effect of a structural transition in the flowing fibre-forming liquid. In polymer melt it is probably a solidification, in solution a gelation, in both cases connected with a sharp increase of viscosity and activation energy of flow.

From the practical viewpoint there is interesting the distance from the spinneret on which the variation of velocity and fibre diameter takes place. This section seems to be most sensitive to external disturbances. This distance (l_∞) depends upon the take-up velocity (increases with V_E), flow intensity (increases with W) and is not affected by spinneret orifice diameter. For the most of our experiments, carried out on rather thick monofilaments, this distance was less than 1.5 m. For thinner fibres (multifilament yarns, staple fibres) it may be expected that the distance l_∞ is not longer than 0.5–1.0 m.

The melt temperature within a certain limit, which may be called a "spinnability range" does not influence the shape of $d(l)$ or $V(l)$ curves. Exceeding this range (specifical for every polymer) however leads to strong disturbances in flow and makes the spinning impossible.

Summary

The process of spinning fibres in viscous liquids has been discussed and the conditions for continuous fibre formation have been formulated. The formation of fibres without a break of the liquid stream may be accomplished when either a decrease of tensile force, or an increase of *Trouton* viscosity along the spinning way takes place. The first event may be observed in some special con-

ditions, e. g. by "gravitational spinning" i. e. the flow of a liquid stream drawn by the force of its own weight. The technical spinning is based rather on the second condition–the strong increase of viscosity and an appearance of a yield stress.

The stream diameter distributions along the spinning way have been determined for polycapronamide, polyethylene terephthalate and polystyrene melt-spun fibres. The velocity–spinning way and velocity gradient–spinning way relations have been calculated. The effect of spinneret orifice diameter, take-up velocity, flow intensity and melt temperature on the shape of diameter-spinning way curves has been investigated.

The analogy between the results obtained on various polymer melts and those described by *Kast* and *Elsaesser* for cellulose solutions suggests that the fibre formation has a common mechanism regardless of the spinning procedure and the molecular structure of the polymer.

Zusammenfassung

Der Spinnprozeß von Fasern aus viskosen Flüssigkeiten wird diskutiert, und die Bedingungen für eine kontinuierliche Faserbildung werden formuliert. Die Faserbildung ohne Bruch aus einem Flüssigkeitsstrom kann entweder mit einer Abnahme der Zugkraft oder mit einer Zunahme der *Trouton*-Viskosität längs des Spinnweges stattfinden. Der erstere Fall mag unter gewissen speziellen Bedingungen, z. B. beim Spinnen auf Grund der Schwerkraft, das ist der Fluß eines flüssigen Fadens, gezogen durch sein eigenes Gewicht, beobachtbar sein. Der technische Spinnvorgang ist dagegen auf letztere Bedingungen begründet: auf einem starken Anstieg der Viskosität und dem Auftreten einer Festigkeitsgrenze.

Der Fadendurchmesser, die Änderung des Querschnitts der Faser längs des Spinnweges, wurde für Polycapronamid, Polyäthylenterephthalat und Polystyrol beim Schmelzspinnen bestimmt.

Die Beziehung Geschwindigkeit und Spinnweg sowie Geschwindigkeitsgradient und Spinnweg wurde errechnet. Der Effekt des Spinndüsendurchmessers, der Abzugsgeschwindigkeit, der Fördermenge und der Schmelztemperatur auf die Gestalt des Faserdurchmessers längs des Spinnweges wurde untersucht.

Die Analogie zwischen den für verschiedene Polymerenschmelzen erhaltenen Ergebnissen und denjenigen, die von *Kast* und *Elsässer* für Zelluloselösungen beschrieben wurden, lassen vermuten, daß die Faserbildung ein sehr allgemeiner Mechanismus ist, unabhängig von der Art des Spinnvorganges (Schmelzspinnen, Naßspinnen usw.) und von der molekularen Struktur der Polymeren.

References

1) *Ziabicki, A.* and *K. Kędzierska*, J. Appl. Polymer Sci. **2**, 14 (1959).
2) *Ziabicki, A.*, J. Appl. Polymer Sci. **2**, 24 (1959).
3) *Ziabicki, A.*, Faserforschg. Textilt. **8**, 467 (1957); Report on Heat Transfer in Melt-Spinning Synthetic Fibres, Intern. Conference on the Technology of Artificial Fibres (Lódź, 1958).
4) *Ziabicki, A.* and *K. Kędzierska*, Chemia Stosowana, issue 2/1960 (in press).
5) *Kast, W.*, Forschungsber. Wirtsch. u. Verkehrsmin. Nordrhein-Westf. No 93 (1954).
6) *Elsaesser, V.*, Kolloid-Z. **111**, 174 (1948); **112**, 120 (1949); **113**, 37 (1949).
7) *Sippel, A.*, Z. Elektrochem. **50**, 152 (1944).
8) *Pupke, H.*, Kolloid-Z. **125**, 171 (1952).
9) *Trouton, F. T.*, Proc. Roy. Soc. London A **77**, 426 (1906).
10) *Nitschmann, Hs.* and *J. Schrade*, Helv. Chim. Acta **31**, 297 (1948).
11) *Aeschlimann, W.*, Dissertation, Bern 1952 (see *R. Signer*, Chem. Ztg. **79**, 332, 371 (1955).
12) *Schurz, J.*, Naturwiss. **44**, 304 (1957).

From the Koninklijke Shell-Laboratorium, Amsterdam (Holland) (N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij) and the University of Nottingham (England)

Fatigue of Bituminous Road Mixes*)

By R. N. J. Saal and P. S. Pell

With 20 figures and 2 tables

(Received October 20, 1959)

1. Introduction

Bituminous road mixes consist of graded mineral aggregate and bitumen. The aggregate may consist of coarse aggregate (e. g. up to $^3/_4$") down to fines (e. g. 1–10 micron) or finer aggregate (sand), again down to fines. The volume of bitumen in the mix may be smaller or larger than the air voids of the compacted aggregate.

These bitumen mineral aggregate mixes should be designed in such a way that the material is not too soft at high atmospheric temperatures nor brittle under road conditions at low atmospheric temperatures. The first requirement is determined by the viscous, plastic and elastic properties of the material, while the second also includes the breaking strength and fatigue strength.

Considerable information is available on the viscous, plastic and elastic properties of these mixes but less is known of their strength. Measurements of the breaking strength of bitumen-aggregate mixes at a constant rate of extension have been carried out by various authors (1, 2, 3, 4). In general values up to about 50 kg/cm^2 have been obtained. The literature provides little information on the fatigue strength but some data are given by *Nijboer* (5).

*) Paper presented at the conference on "Flow, fatigue and failure" of the British Society of Rheology, January 1959.

In this paper a more extensive discussion of fatigue of bitumen-aggregate mixes under sinusoidal loading will be given. Most of the investigations described were carried out with a "sandsheet" mixture, having sand as the coarsest aggregate and a bitumen content giving about 3% of air voids in the finished mix (see Appendix). Various types of loading were applied: bending deformation at constant stress amplitude, bending deformation at constant strain amplitude and torsional deformation at constant strain amplitude.

2. Testing at Constant Stress Amplitude

Most of the measurements have been made by subjecting a specimen to bending at constant stress amplitude. Two types of equipment were used, both of the usual rotational type:

(a) point-loaded cantilever system, using cylindrical specimens.

(b) constant bending moment cantilever system, using 'waisted' specimens.

(a) Point-loaded cantilever system

The specimens (fig. 1) were prepared by placing the loose material in a cylindrical mould, coated with an anti-adhesive, with the end pieces inserted, at a temperature corresponding to a viscosity of the bitumen of 500 centistokes and compressing under a constant pressure of 200 kg/cm² for 3 minutes. During this operation the mould was vibrated by means of a pneumatic hammer to assist compaction. After cooling to room temperature the specimen with the end pieces attached was pressed out of the mould and fitted in the chuck of the machine immersed in a bath of aqueous alcohol (0–30% alcohol) maintained at a constant temperature. Before starting the fatigue test, any small deviations from straightness in the specimen were corrected.

Tests were made at various temperatures, kept constant within $\pm$ 0.5° C, at a speed of rotation of 1500 R.P.M. Typical results by this method are given in fig. 2. It will be seen that there is an approximate linear relationship between the logarithm of stress (σ_F) and the logarithm of the number of cycles (n) to failure for each condition of test, but there is considerable scatter of individual results amounting to as much as incidental overall variations of 10 to 1 in life at a particular stress level.

For the number of determinations normally done (25) this variation corresponds to a standard deviation of 1.75 in n or 1.12 in σ_F, the 95% confidence limits deviating from the mean with a factor of 1.35 in n, or 1.07 in σ_F, respectively.

The slope of the lines is about $-$ 1/5, so that

$$\log \sigma_F = -1/5 \log n + \text{constant} . \qquad [1]$$

Summarized results are given in table 1 for a large number of different types of bitumen at different temperatures In all these cases the results can be represented by a series of approximately parallel straight lines on fig. 2. The bitumens in table 1 are characterized by their softening point Ring and Ball and their penetration from which the 'penetration index' (PI) has been derived. The PI is a measure of the viscoelastic character of the bitumens, in that a high PI indicates a broad spectrum of retardation times.

(b) Constant bending moment cantilever system

Owing to the shape of the specimen and the system of loading in the tests described under (a) above, the maximum stress and hence the point of failure occurred at a small fillet where the specimen joins the end connection and therefore at a position of

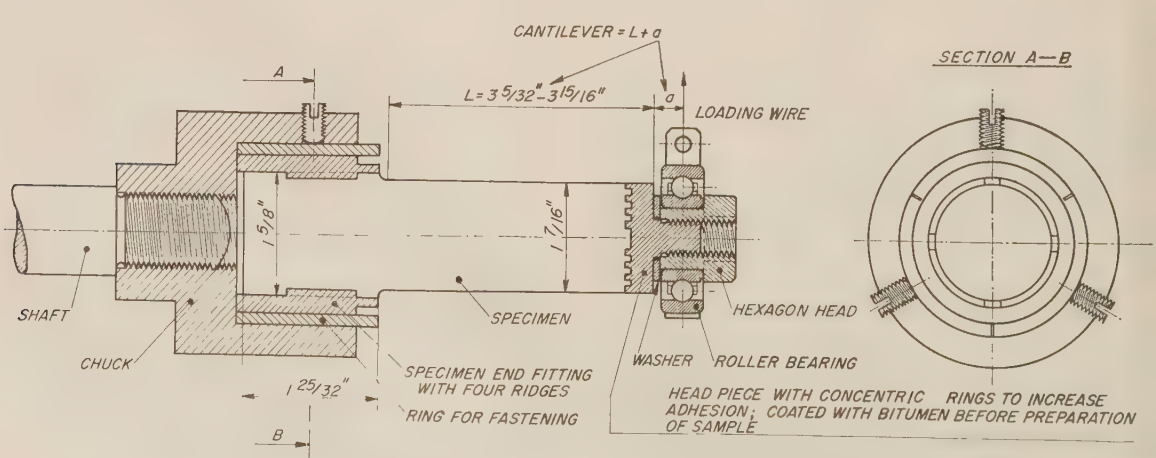


Fig. 1. Details of specimen used for point-loaded cantilever system

stress concentration of possibly considerable magnitude. Some complementary tests were carried out using a 'waisted' specimen of the type shown in fig. 3. When a constant bending moment is applied to the top end of this specimen the maximum stress occurs at the 'waist', which is situated as far as possible from probable stress concentrations at the ends. Under this system of loading there is no shear stress on the specimen.

The 'waisted' specimens were manufactured from a mix of similar composition to that given in the Appendix, using a 40/50 penetration Middle East bitumen. The loose mix was placed in split moulds, vigorously tamped by hand, and then finally compacted in a hydraulic press under a load of 15 tons applied for one minute. On cooling the moulds were stripped from

Table 1

Origin and grade	Properties of recovered bitumen R. & B. °C	Pen. 25° C	PI	Test temp. °C	σ_F (kg/cm²)[1]) at n = 10^4	10^5	10^6	Stiffness (S) $\times 10^{-5}$ at 25 c/s (kg cm²)	$\varepsilon_F \times 10^5$[2]) at n = 10^4	10^5	10^6
High PI grades											
Venezuelan	113	26	+ 6.3	0	19	14	9	0,48	40	29	19
				+ 10	—	8	4	0.35	—	23	11
				+ 20	6	4½	—	0.26	23	17	—
Venezuelan	96	17	+ 3.8	— 10	55	39	26½	1.62	34	24	16
				0	45	29	18	1.23	37	24	15
				+ 10	21	13	8	0.72	29	18	11
				+ 20	16	11½	7½	0.45	35	26	17
Med. PI grades											
Mexican	62	34	+ 0.5	— 10	54	39½	28½	1.95	28	20	15
				0	36	20	11	1.44	25	14	8
				+ 10	27	14	9	0.84	32	17	11
				+ 20	18	10	6	0.42	43	24	14
Venezuelan	70½	15½	+ 0.4	— 10	80	77	50	2.49	32	31	20
				0	45	26	15	1.89	24	14	8
				+ 10	32	19	12	1.32	24	14	9
Middle East	54½	53	0.0	0	38½	22½	13	1.08	36	21	12
Venezuelan	57	38½	— 0.2	— 9	40	31	15	2.40	17	13	6
				0	45	25	14	1.80	25	14	8
				+ 10	29	17	9½	0.96	30	18	10
Middle East	57½	36½	— 0.3	— 10	57½	41½	29½	2.10	27	20	14
				0	41	27	17½	1.50	28	18	12
				+ 10	28	18	11½	0.90	31	20	13
				+ 20	18	11	7	0.48	37	23	15
Middle East	57	37	— 0.3	— 10	64	45½	33	2.10	30	22	16
				0	39	25	16	1.50	26	17	11
				+ 10	28	18	12	0.93	30	19	13
Venezuelan	57	34	— 0.5	— 10	68	47	33	2.46	28	19	13
	54½	43	— 0.5	0	40	24	14	1.74	23	14	8
				+ 10	23	15	10	1.02	23	15	10
Middle East	60	24½	— 0.5	0	42½	28	19½	1.80	24	16	11
				+ 10	37½	24½	16	1.20	31	20	13
Venezuelan	50	62½	— 0.7	— 10	65	41	25	2.25	29	18	11
,,	47½	74	— 0.9	0	36	21	12	1.44	25	15	8
,,	49½	61	— 0.8	+ 10	20½	12	6½	0.84	24	14	8
Middle East	54	38	— 0.8	0	52	31½	19	1.56	33	20	12
				+ 10	34	21½	13½	0.90	38	24	15
Low PI grades											
Middle East	48½	59½	— 1.3	0	51	30	17½	1.80	28	17	10
				+ 10	29	16	9	0.96	30	17	9
North America	52	36½	— 1.4	— 10	65	54	46	2.76	24	20	17
				0	52	32	19	2.40	22	13	8
				+ 10	34	18	10	1.80	19	10	6
				+ 20	20	12	7	0.96	21	13	7
Far East	47	50	— 2.1	— 10	77	67½	59	3.0	26	22	20
				0	50	41	24	2.85	18	14	8
				+ 10	42	22	11	2.46	17	9	4
				+ 20	20	9½	4½	1.50	13	6	3
				+ 20	18	8	4	1.50	12	5	3

[1]) σ_F = stress amplitude at which fracture is observed after n cycles.

[2]) $\varepsilon_F = \frac{\sigma_F}{S}$, strain amplitude at which fracture is observed after n cycles.

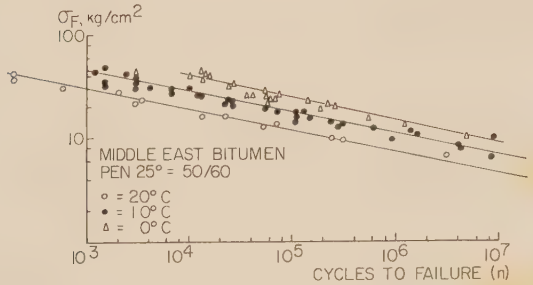


Fig. 2. Fatigue results obtained with point-loaded cantilever system

the specimen. Fig 4 shows a demoulded specimen ready for testing and also a broken specimen which has failed in fatigue after testing. The specimen is clamped in the chuck of the machine and the load is applied to the top bearings by stirrups and wires which run over a system of pulleys, so that equal and opposite loads are applied to different points at the top of the specimen and hence a constant bending moment to the specimen.

Typical results of fatigue tests with 'waisted' specimens under constant bending

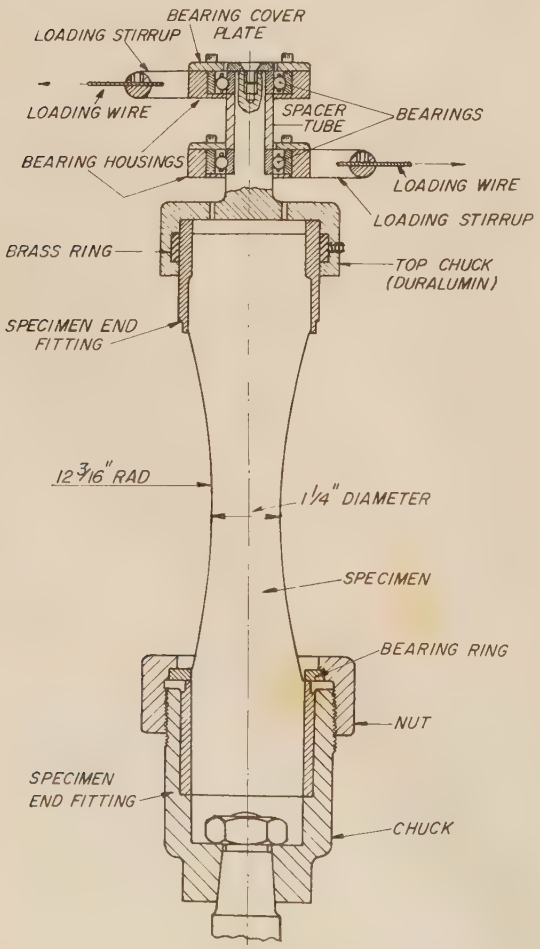


Fig. 3. Details of constant bending moment cantilever system

at various stress levels are shown in fig. 5. It will be seen that this case, as in fig 2, when the logarithm of the stress is plotted against the logarithm of the number of cycles to failure, the results are scattered about a straight line.

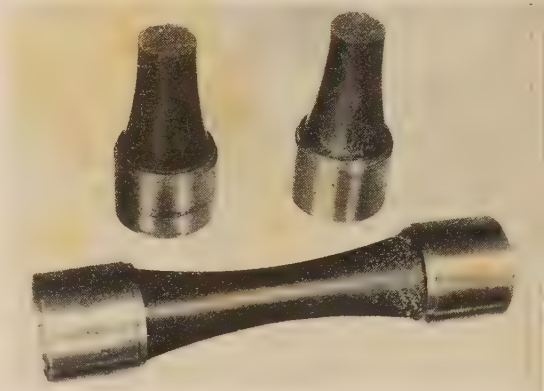


Fig. 4. Waisted fatigue specimen before and after testing

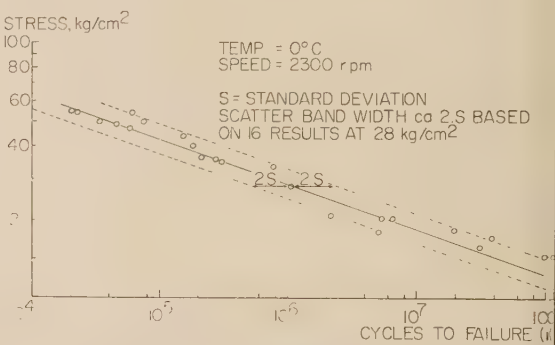


Fig. 5. Fatigue results obtained with constant bending moment cantilever system

A scatter band is also shown on this graph the limits being determined by ± 2 (s = standard deviation of log n) as calculated from the results of 16 tests at one stress level. Statistically this scatter width includes 95% of all results, and it does appear to include the vast majority of the experimental points at all the stress levels. This scatter amounts to an overall range of 4 to 1 in life at any stress level, and compares quite favourably with results obtained from similar types of fatigue tests on metals.

Fatigue tests under a constant bending moment were also repeated at mean temperatures of + 7° C, − 9.5° C and − 13.5° C at speeds of 2,300 R.P.M., 3,000 R.P.M., and 1,000 R.P.M., respectively. The results of all these tests are shown in fig. 6, where in order

to avoid confusion individual experimental points are not shown but only the lines representing the mean lives.

Tests were also carried out at speeds of 800 R.P.M. and 3,000 R.P.M. at a temperature of 0° C and a stress of 28 kg/cm² when it was found that the mean life (number of cycles to failure) at 800 R.P.M. was statistic-

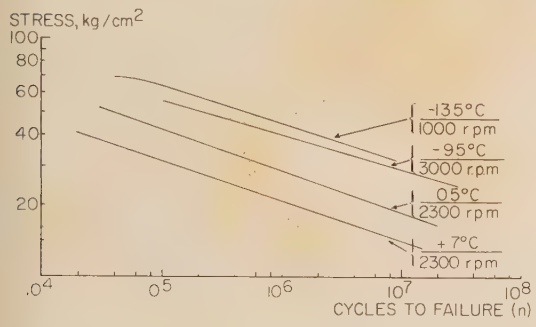


Fig. 6. Fatigue results obtained with constant bending moment cantilever system at various temperatures and speeds

ally significantly smaller than that at the higher speed.

In both systems of loading the mode of failure was a brittle fracture in the region of maximum stress, the failure plane being perpendicular to the axis of the specimen and having a fairly smooth surface. Examination of these surfaces showed that generally the failure occurred in the bitumen, but occasionally fracture took place through some of the larger grains of sand. In system (a) there was a slight increase in vibration for a few seconds immediately preceding failure, whereas in system (b) there was no warning that failure was imminent either by increased vibration or deflection at the top of the specimen.

The results obtained from the two systems of loading give rise to the following comments:

1. The fatigue life (i. e. number of cycles of loading to failure) of the sandsheet mix under an alternating bending stress of constant amplitude is highly temperature dependent – the lower the temperature the longer is the life.

2. The fatigue life is also dependent to some extent on the speed of loading – the lower the speed the shorter the life.

3. The relationship between the logarithm of the stress and the logarithm of the number of cycles appears to be linear at all temperatures and speeds over wide ranges of stress, although there is some evidence at very high stresses of non-linearity.

4. There is no evidence at any temperature of the existence of any endurance limit, and specimens have failed after as many as 10^8 cycles.

5. The slope of a plot of the logarithm of the stress against the logarithm of the number of cycles, considering the experimental scatter present, does not appear to be dependent on the temperature or speed.

A comparison of the results from the two systems of loading will be made later in the paper.

3. Testing at Constant Bending Strain Amplitude

A limited number of measurements was made at constant bending strain amplitude, during which the stress amplitude was also recorded.

In this method a beam was subjected to four-point loading. The mix was compacted by rolling in a mould to give beams 90 × 20 × 5 cms. The distances between the four loading points were 20 – 40 – 20 cm. Beams were subjected to bending strain amplitudes up to about 10^{-3}. Strain gauges on the loading rods enabled the forces to be measured.

In accordance with theory, fracture occurred in the middle portion of the beam.

The general form of the dependence of the stress on time is given in fig. 7, which shows that there is only a very slight drop in the stiffness, defined as the ratio stress/strain, during the greater portion of the fatigue test.

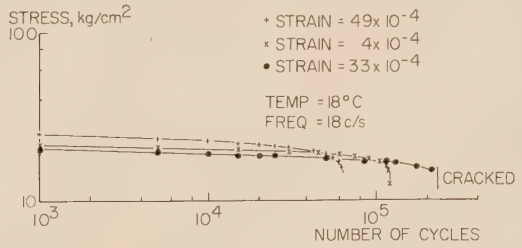


Fig. 7. Stress as a function of number of loadings in the bending tests at constant strain

However, the impression was gained that at the start of a test before accurate measurements could be made, the stress dropped by about 25%. It was also found that after an interruption of the test the stress was at first a little higher but afterwards dropped to the level before the interruption, probably as a consequence of temperature effects.

After a certain number of loadings the stress started to drop considerably. At the same time formation of cracks in the beam could be observed visually. The number of loadings at that time was in reasonable

agreement with that obtained by the cantilever system at the same stress amplitude (fig. 8).

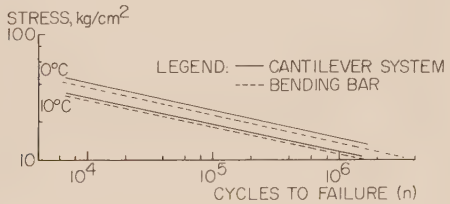


Fig. 8. Relationship between number of loadings and stress for point-loaded cantilever and bending bar test

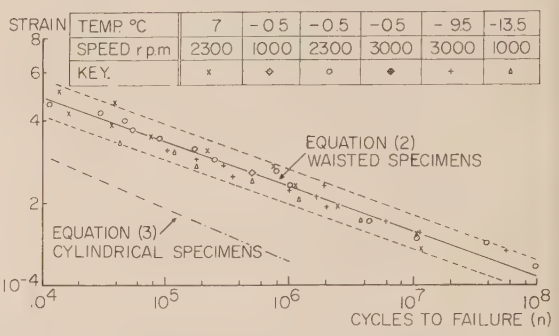


Fig. 10. Results of fatigue tests at various temperatures and speeds log. strain v. log. cycles

4. The Deformation Relationship

The fact that the stiffness does not vary appreciably during the fatigue test makes it possible to transform the data obtained with constant stress amplitude into data expressed in strain amplitude. As has previously been shown (6) the stiffness of a mix of constant aggregate content is a unique function of the stiffness of the component bitumen. For the mixes used in this investigation this relationship is given in fig. 9. Similarly the stiffness of the bitumen can be derived from routine analysis data, penetration and softening point determined on bitumen recovered from the specimens (7). The tests on the 'waisted' specimens were carried out using only one particular bitumen and mix, and the stiffness

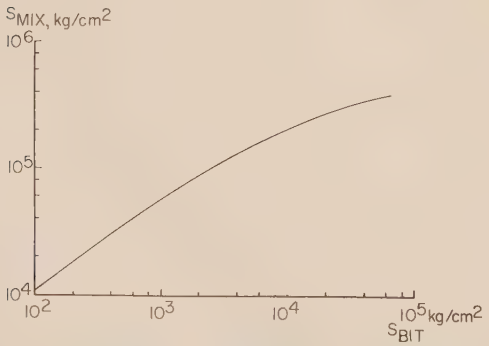


Fig. 9. Relation between the stress-strain ratio (S) of a sandsheet mixture and that of the bitumen

of this mix was derived in the above manner for each condition of temperature and speed.

From these values of stiffness the strain was calculated for each fatigue test and the result of plotting the logarithm of the strain against the logarithm of the number of cycles to failure is shown in fig. 10. From this graph it can be seen that all the results from different conditions of temperature and speed appear to lie about a straight line with only slightly more scatter (6 to 1) than that obtained from tests at one particular temperature. To prevent congestion in the figure when more than one result was obtained at any one stress level, the mean result only has been plotted on the graph. Subsequent checks have shown that this scatter includes 94% of the individual results. It is remarkable that the scatter is so small when one considers that the computations of stiffness involve values which themselves have been compiled from experimental results having considerable scatter.

Taking the mean line of the results shown in fig. 10, one obtains the following expression for the relation between stress and fatigue life:

$$n = 1.44 \times 10^{-16} \left(\frac{S}{\sigma}\right)^6 \text{ for } 10^4 < n < 10^8, \quad [2]$$

where n = number of cycles to failure
S = stiffness of the mixture
σ = applied bending stress.

Similar results are obtained in the case of the point loaded cantilever specimens, using in this case measured values of the mix stiffness which are recorded together with the corresponding strains in table 1. It will be seen that there is appreciably less variation in the strain corresponding to a given number of cycles than there is in the stress for the same number of cycles. These results are also shown in fig. 11 from which it can be seen that the strain amplitude at a given number of cycles to failure is little dependent upon the stiffness of the mix.

Considering the data in more detail, one obtains the impression that the strain for a given life increases somewhat with the "PI" of the bitumens and also at very low and very high values of the stiffnes. More ex-

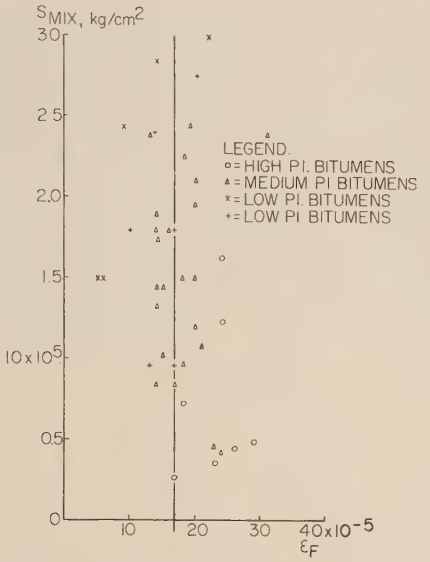


Fig. 11. Stiffness v. strain at which fracture is observed after 10^5 cycles

perimental work is necessary to clear these points.

Expressing these results for the large number of different types of bitumen and temperatures in a similar manner to eq. [2] above, one obtains:

$$n = 2.5 \times 10^{-14} \left(\frac{S}{\sigma} \right)^5 \text{ for } 10^4 < n < 10^6. \quad [3]$$

This line is also shown in fig. 10.

Although this relationship is different from the one obtained from the results on the 'waisted' specimens, this difference is not unexpected considering the difference in the types of machine, loading systems, specimen size and shape. Also the increased scatter in the case of the latter results is to be expected as many different types of bitumen were used. The dependence of the relationship on the type of measurement, however, does not detract from the basic conclusion that the fatigue life of a sandsheet mix within the ranges investigated is primarily controlled by the magnitude of the applied strain and not by the stress, and that the effects of temperature and speed of testing can be largely accounted for by their effect on the stiffness of the specimen.

5. Variation of Mineral Content

A number of experiments have been carried out by the point loaded cantilever system in which the mineral content was varied. Data are given in fig. 12, in which strains at numbers of loadings at failure of 10^4, 10^5 and 10^6 are plotted against mineral content. It is seen that the strain decreases considerably with increasing mineral content.

'Waisted' specimens were also made with a mastic mix containing 70% volume concentration of aggregate and were tested in the constant bending fatigue machine. The results of these tests are given in fig. 13 and show the experimental points again scattered

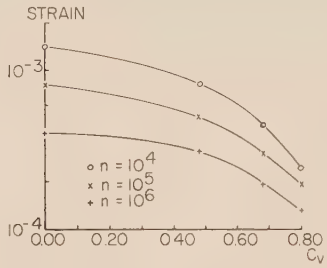


Fig. 12. Relation between strain at fracture and mineral content of the mixture

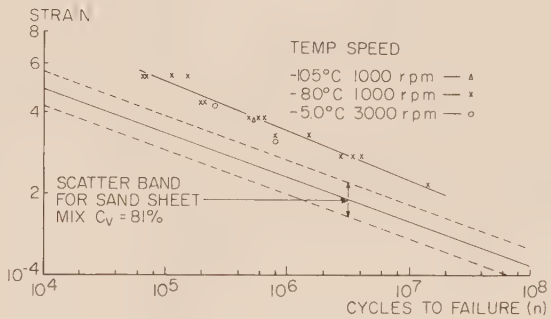


Fig. 13. The strain relationship for a mastic mix (waisted specimens)

about a straight line, but in all cases the life is longer for a given strain than in the case of sandsheet specimens containing 81% volume concentration of aggregate.

It must be remarked that it is not quite certain whether the failure occurs in the same way at low and at high mineral content. Fig. 14 is a photograph of the failure plane of specimens of pure bitumen after fracture. It is seen that the surface consists of two parts: an outer ring, in which the crack may have been formed gradually, and an inner part, where brittle fracture has occurred. For mixtures with high aggregate content the fractured surface has a uniform appearance.

6. The Effect of Voids and Surface Finish

In order to investigate the effect of surface finish on the fatigue life, 'waisted' sandsheet specimens having the usual void content of

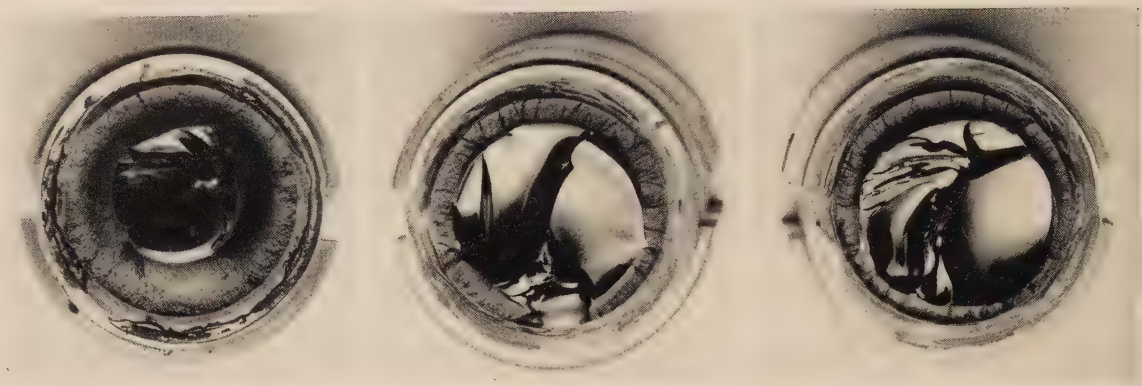


Fig. 14. Cross-section of specimens of pure bitumen after fracture

$1^1/_2$–$3^1/_2$% were prepared, some with a smooth ironed surface and others with a surface roughened by shallow pricking with a fine heated wire. Fatigue tests at one particular stress, temperature and speed, showed no significant difference between the two sets of specimens.

On the other hand when 'waisted' specimens with equal surface finishes but with increased voids contents were prepared by reducing the amount of tamping and compaction during manufacture, the results shown in fig. 15 were obtained. In spite of

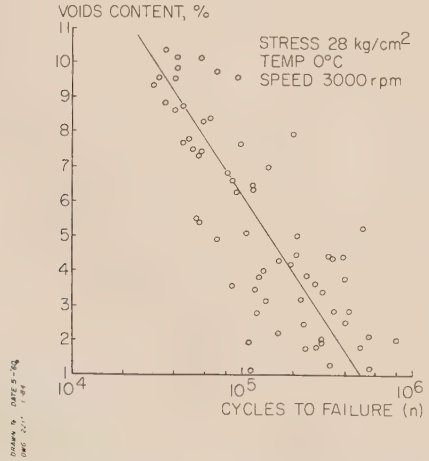


Fig. 15. The effect of voids content on fatigue life

the considerable scatter there is a clear trend showing a shorter life for increasing voids content. This reduction in life is more than would be expected from the increased stress due to the smaller cross sectional area caused by the presence of the voids, and may therefore be due to a stress concentration effect of the voids.

7. The Effect of Rest Periods

It was thought that bitumen aggregate specimens might show some recovery if they were rested periodically during a fatigue test. Specimens were therefore given rest periods at room temperature for as long as twenty hours after approximately half the mean life before the fatigue test was continued at 0° C. As the total life showed no improvement over unrested specimens, rest periods of one and two hours were also given at a higher temperature of + 40° C, after intervals as short as 1/6th of the mean life. The results when compared with specimens run continuously under the same conditions again showed no increase in total life.

8. Constant Stress Superimposed on the Alternating Stress

Some experiments have been carried out in which a constant stress of 1.5 kg/cm² either tensile or compressive, was superimposed on an alternating stress of 20 kg/cm² in the point loaded cantilever system. The results are given in fig. 16, from which it is seen that the superimposed tensile stress

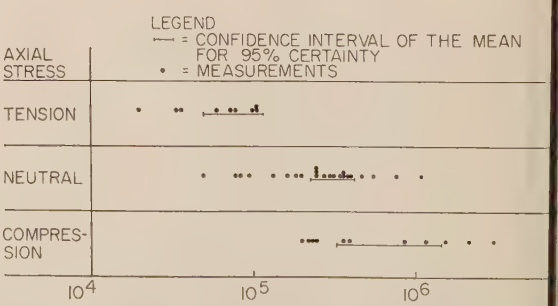


Fig. 16. Number of loadings at failure at an alternating stress of 20 kg/cm² and a superimposed tensile or compressive constant stress of 1.5 kg/cm²

gives rise to considerable reduction in life whereas the superimposed compressive stress gives a slight increase in life.

In principle this type of experiment opens up the possibility of some closer theoretical consideration of the phenomena of fatigue.

The various forms of loading have been approximately represented in fig. 17. Curve $(a) + (c)$ represents a cycle with super-

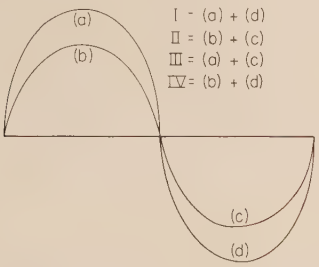


Fig. 17. Constant stress superimposed on alternating stress

imposed tensile stress, curve $(b) + (d)$ represents a cycle with superimposed compressive stress. Curve $(a) + (d)$ therefore represents a cycle with an alternating stress of 21.5 kg/cm² amplitude with zero constant stress, and curve $(b) + (c)$ a cycle with an alternating stress of 18.5 kg/cm² amplitude with zero constant stress. The mean value of the number of cycles to failure for these four types of loading obtained experimentally, are given in table 2.

Table 2

Constant stress superimposed on alternating stress

	Max. tensile stress kg/cm²	Max. compressive stress kg/cm²	Number of loadings to failure approx.
I	21.5	21.5	$n_1 = 2.3 \times 10^5$
II	18.5	18.5	$n_2 = 4.6 \times 10^5$
III	21.5	18.5	$n_3 = 0.8 \times 10^5$
IV	18.5	21.5	$n_4 = 7.5 \times 10^5$

If it is assumed that *Miner*'s law can be extended to the consideration of the damage occurring in a half cycle of loading, and that the life is not affected by extension or compression under the constant stress. then it is theoretically possible to derive a relation between n_1, n_2, n_3 and n_4. In that case the damage in the material brought about by one cycle I + one cycle II is equal to that effected by one cycle III + one cycle IV. Each cycle gives rise to damage $\frac{1}{n}$ times the total damage necessary for failure.

Thus

$$\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} = \frac{1}{n_3} + \frac{1}{n_4} \qquad [4]$$

The values in table 2 are not in close agreement with this relationship, in particular n_3 is too small as compared with n_1 and n_2; this suggests that the effect of the superimposed tensile stress is greater than has been supposed and this may have been due to elongation of the specimen during the test.

9. Testing at Constant Torsional Strain Amplitude

It was shown earlier that the important variable in the fatigue of bitumen aggregate mixes is the magnitude of the alternating strain and that the effect of temperature on the fatigue life under constant stress could be accounted for by its effect on the stiffness of the specimen. An obvious inference is that if the strain is kept constant then the fatigue life would be independent of the temperature. In order to check this hypothesis a constant strain torsional fatigue machine was developed.

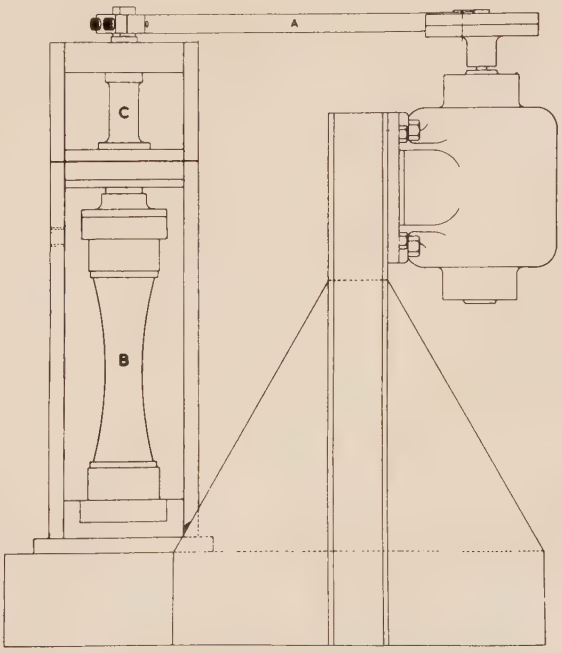


Fig. 18. Constant strain torsion fatigue machine

The general arrangement of the machine is shown in fig. 18. An electric motor is mounted with its shaft vertical and carries a horizontal cam *A* with an eccentric arrangement to give a variable throw so that a torsional oscillation is imparted to the top of the torque cell *C*.

The cell is mounted above and firmly clamped to a vertical 'waisted' specimen B contained in an aqueous-alcohol temperature bath.

The machine was calibrated using a hollow aluminium torque cell with strain gauges attached. These gauges were calibrated in a torsiometer and from the results the torque applied to the specimen could be determined.

With this soft cell in the machine the torque was measured during the course of a fatigue test and fig. 19 shows that there is a very slight fall in the rigidity of the specimen over the majority of the duration of the test followed by a very sharp fall off. Further experiments have shown that cracks appeared on the surface of the specimen just at the

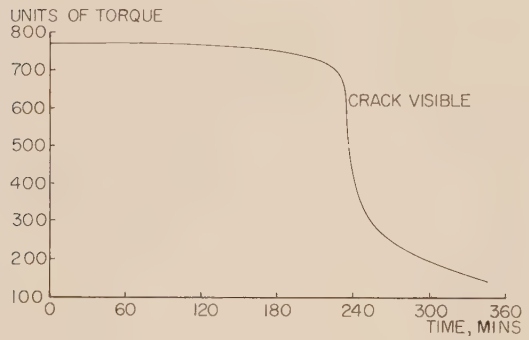


Fig. 19. Typical torque versus time at constant strain

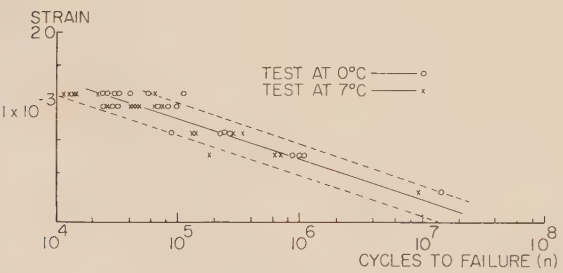


Fig. 20. Fatigue life of sandsheet specimens at constant torsional strain

point where the graph began to fall off rapidly. This point would correspond to the sudden failure of the constant bending stress specimens where the crack would result in catastrophic failure due to the build-up of stress on the remaining cross section of the specimen.

Therefore these tests were not strictly at constant strain since the stiffness of the specimen had changed during the course of the test, and hence the strain applied to the top of the specimen would have changed due to the softness of the torque cell. For the rest of the experiments, therefore, a solid steel link was inserted in place of the aluminium cell, this link being many times stiffer than the specimen.

It was also decided that the life of the specimen should be defined as the number of cycles to the appearance of the first crack, since complete failure in torsion rarely occurred. To stop the machine at this point in its life, a continuous conducting square wave pattern was painted on the specimen in silver solution. A current passing through this paint actuated a cut-out relay so that the electric motor could be started, but a crack across the paint stopped the current flowing and switched off the motor.

By the use of this arrangement it was found that, as shown in fig. 20, the values of the fatigue life at constant strains at temperatures of 0° C and + 7° C were not significantly different from each other. This confirms the hypothesis that the life is dependent on the strain only and not on the temperature.

Appendix

Composition of sandsheet mixture

Sieve analysis of the mineral:

passing	10	ASTM	: 100.0%
,,	20	,,	: 94.2%
,,	30	,,	: 88.1%
,,	40	,,	: 76.3%
,,	50	,,	: 51.0%
,,	80	,,	: 21.9%
,,	100	,,	: 18.6%
,,	200	,,	: 13.3%

The mineral was composed of river sand, dune sand and limestone filler. Bitumen content: 10.0 pts. b. wt. on 100 pts. b. wt. of mineral. Air voids in the specimen 1%–5% (vol.).

Summary

1. Bituminous mixes exhibit fatigue phenomena when subjected to bending and torsional oscillating loads.

2. There is no evidence of the existence of an endurance limit in the range investigated.

3. The surface condition has little effect but increased void content can reduce the life considerably. Rest periods also appear to have no effect.

4. The application of a tensile mean stress reduces the life considerably.

5. The fatigue life under alternating bending stress of constant amplitude is highly temperature dependent – the lower the temperature the longer the life.

6. The fatigue life is also dependent to some extent on the speed of loading – the lower the speed the shorter the life.

7. There is a linear relationship between the logarithm of the stress and the logarithm of the number of cycles to failure over the range 10^4 to 10^8 cycles for a constant temperature and speed of loading.

The relation between the stress amplitude and the number of cycles to failure for a sandsheet mix may be expressed in the form:

$$\log \sigma_F = m \log n + \log C.$$

where the slope m has a value of — 1/5 to — 1/6 in all cases. The value of the constant C depends on the temperature and speed of test and grade of bitumen used.

8. If the logarithm of strain is plotted against the logarithm of number of cycles, it is found that the results at all temperatures and speeds and with all the different grades of bitumen can be represented to a remarkable degree of approximation by one line. Therefore it appears that the dominant factor effecting the fatigue life of a particular bitumen aggregate mixture is strain. This conclusion is supported by the results of fatigue tests at constant torsional strain.

Zusammenfassung

1. Bitumenmischungen zeigen Ermüdungserscheinungen, wenn sie Biegungs- und Torsionsschwingungen unterworfen werden.

2. Es gibt keine Anzeige für die Existenz einer Dauerbelastungsgrenze im untersuchten Bereich.

3. Der Oberflächenzustand hat nur kleine Auswirkung, aber steigender Gehalt an Hohlräumen kann die Lebensdauer beträchtlich reduzieren. Ruheperioden scheinen ebenfalls keinen Einfluß zu haben.

4. Die Anwendung einer mittleren Zugspannung reduziert die Lebensdauer beträchtlich.

5. Die Ermüdung ist unter wechselnder Biegungsbeanspruchung bei konstanter Amplitude sehr stark temperaturabhängig – je niedriger die Temperatur, um so höher die Lebensdauer.

6. Die Ermüdung ist auch abhängig in gewissem Ausmaß von der Geschwindigkeit der Belastung – je geringer die Geschwindigkeit, um so kürzer die Lebensdauer.

7. Zwischen dem Logarithmus der Spannung und dem Logarithmus der Zahl der Belastungszyklen bis zum Bruch im Bereich von 10^4 und 10^8 Zyklen besteht für konstante Temperatur und Belastungsgeschwindigkeit eine lineare Beziehung. Die Beziehung zwischen der Spannungsamplitude und der Zahl der Zyklen bis zum Bruch kann für eine sandgefüllte Mischung in der Form

$$\log \sigma_F = m \log n + \log C.$$

ausgedrückt werden, wobei die Steigung n in allen Fällen Werte zwischen — 1/5 bis — 1/6 besitzt. Der Wert für die Konstante C hängt von der Temperatur und der Prüfgeschwindigkeit und dem Grad des verwendeten Bitumens ab.

8. Der Logarithmus der Verformung, aufgetragen gegen die Zahl der Zyklen, zeigt, daß die Ergebnisse für alle Temperaturen und Geschwindigkeiten und alle verschiedenen Bitumengrade in bemerkenswerter Annäherung durch eine Linie dargestellt werden können. Es scheint deshalb, daß der dominierende Faktor, der die Ermüdungsdauer einer speziellen Bitumenmischung darstellt, die Verformung ist. Dieser Schluß wird auch aus Ergebnissen der Ermüdungsteste bei konstanten Torsionsspannungen gezogen.

Schrifttum

1) *Reiner, M.*, Building materials, their elasticity and inelasticity Ch. IX (C. *van der Poel*) (Amsterdam 1954).

2) *Lethersich, W.*, J. Soc. Chem. Ind. **65**, 190 (1946).

3) *Erikson, R.*, Statens Väginst. Meddel. **82** (Stockholm 1951).

4) *Ridgen, P. J., A. R. Lee*, J. Appl. Chem. **3**, 62 (1953).

5) *Nijboer, L. W.*, Proc. Highway Res. Board **33**, 185 (1954).

6) *van der Poel, C.*, J. Soc. Plastics Engrs. **11**, No. 7, 1947 (1955).

7) *van der Poel, C.* J. Appl. Chem. **4**, 221 (1954).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller,*** *Marburg/L.,* ***Georg-Voigt-Str. 1°.***

Herausgeber und Verlag

From Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

A Note on the Mechanism of the Dielectric Absorption of Polyvinyl Chloride

By Yōichi Ishida

With 1 table

(Received May 9, 1960)

When the dielectric properties of Polyvinyl Chloride are measured over a wide range, the two dielectric absorptions, the α-absorption (high temperature absorption) and the β-absorption (low temperature absorption) can be observed (1).

It is admitted that the α-absorption, which appears at higher temperatures, will be due to the rotation of dipoles from one quasi-stable position to another around the skeletral bond. Since the Cl-atom is directly attached to the main chain, such dipolar orientation is possible only at higher temperatures where the diffusional motion of segments occurs. However, at lower temperature where the β-absorption appears in the measurement range, the diffusional motion of segments is frozen-in. Hence, it can be assumed that the β-absorption will be attributed to such dielectric response that does not accompany the diffusional motion of segments, that is, the dielectric response of end groups which is

considered to be more mobile (2) or the small displacement of the dipoles near the frozen-in position (3, 4). If the β-absorption is attributed to the response of the end groups, the magnitude of the β-absorption will strongly depend upon the number of the end groups per unit volume, or it may be called degree of polymerization, since the smaller the degree of polymerization, the larger the number of end groups per unit volume.

In order to confirm whether the magnitude of the β-absorption depends on degree of polymerization or not, samples with different degree of polymerization, 1, 2 and 3 were measured at the same fixed temperature. The method of preparing their films and measurement of them were similar to those reported in the previous paper (1). The density of these samples was nearly equal as shown in table 1, and hence it will be reasonable to assume that their crystallinity is nearly equal. The magnitude of the β-absorption, $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_\beta$ was determined by applying Cole-Cole's circular arc law (4) to the data. There is no great difference among the values of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_\beta$, as shown in table 1. That is, there is not be found such great difference as is expected from the difference of degree of polymerization among three samples. Such a result leads to the conclusion that the β-absorption will not be attributed to the dielectric response of end groups. It is, therefore, considered that the β-absorption will be due to the small displacement of the dipoles near the frozen-in position (3).

Table 1

Density and $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ at 45.5° C for sample 1, 2 and 3

Sample No.	1	2	3
degree of polymerization	200	1000	1400
density	1.392	1.398	1.396
$(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_\beta$ at 45.5° C	0.71 ± 0.02	0.64 ± 0.02	0.69 ± 0.02

The author wishes to thank Prof. *M. Takayanagi* and Prof. *F. Irie* for their helpful suggestions required for the performance of this work. He is indebted to Prof. *T. Tanaka* and Mr. *K. Yamafugi* for their instructive discussions and to Mr. *M. Matsuo* for his kind help. He also thanks Mr. *Y. Saeki* of Nippon Geon Co. Ltd. for providing the sample.

References

1) *Ishida, Y.*, Kolloid-Z., **168**, 29 (1960).
2) *Reddish, W.*, Trans. Faraday Soc. **46**, 459 (1950).
3) *Tanaka, T.* and *Y. Ishida*, J. Phys. Soc. Japan **15**, 261 (1959).
4) *Yamafugi, K.*, Buseiron Kenkyu (Japan) **6**, 496 (1959).
5) *Cole, K. S.* and *R. H. Cole*, J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941).

Buchbesprechungen

An Introduction to the Organic Chemistry of High Polymers. (Einführung in die organische Chemie der Hochpolymeren). Von *C. S. Marvel*-Urbana/Ill. VII, 82 Seiten mit 2 Tabellen (New York 1959, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. $ 4.50.

So ausgezeichnet Druck und Ausstattung dieser Einführung in die Chemie der Hochpolymeren sind, so angenehm liest sie sich. Zwar wird nicht jedem deutschen Leser – vor allem Studenten – die in der deutschsprachigen Literatur wenig gebräuchliche *Carothers*sche Definition des Begriffes „Hochpolymere" sowie die Einteilung der Hochpolymeren in „Kondensationspolymere" (d. s. Polykondensations- und Polyadditionsprodukte) und „Additionspolymere" (Polymerisate) geläufig sein, er gewöhnt sich aber schnell daran. Gemäß dieser Definition werden vom Verfasser nur Kondensations- und Additionspolymere behandelt, nicht aber makromolekulare Naturstoffe.

Ungewöhnlich ist die für eine Einführung große Zahl von Originalliteratur-Hinweisen. Naturgemäß ist aber in einem solchen Rahmen eine Auswahl ebenso unerläßlich wie schwierig, und nur so ist es zu verstehen, wenn z. B. im Abschnitt „Polyurethane" zwar geschrieben steht „The Germans developed Vulkollan . . .", unter den acht zitierten Originalarbeiten aus den Jahren 1899 bis 1954 der Name *O. Bayer* jedoch fehlt. Sicher ist es zu begrüßen, wenn neueste, noch nicht in Lehrbüchern berücksichtigte Arbeiten zitiert werden. Da aber ein Gesichtspunkt, nach dem die Auswahl der zitierten Originalarbeiten erfolgte, für den Leser nicht ersichtlich ist, verliert das Literaturverzeichnis stark an Wert.

Inhaltlich ist das kleine Buch folgendermaßen gegliedert: Nach einer kurzen historischen und begrifflichen Einführung sowie nach einem Überblick über die Methoden zur Charakterisierung von Hochpolymeren sind im Hauptteil eingehend Darstellung und Eigenschaften der bekannten Kondensations- und Additionspolymeren – letztere unterteilt nach radikalischer und ionischer Initiierung – beschrieben. Es folgt je ein besonderes Kapitel über Copolymerisation und Dienpolymerisation. Den Abschluß bildet ein kurzer Abschnitt über Polymerreaktionen.

Die Synthese der Hochpolymeren ist also umfassend behandelt und trotz einer Fülle von Einzelheiten – besondere Sorgfalt widmete der Verfasser der Copolymerisation – doch übersichtlich, klar und einprägsam dargestellt. Polymeranaloge Umsetzungen und Vernetzungsreaktionen sind dagegen an Hand einiger Beispiele nur sehr kurz erläutert, und Abbaureaktionen schließlich sind gar nicht behandelt. Nach dem Vorwort des Autors, der in den letzten Jahren besonders durch Veröffentlichungen über die Copolymerisation hervortrat, soll das Buch dem Anfänger auf dem Gebiete der Polymersynthese dienen. Dieser Absicht wird es zweifellos gerecht. Für den weniger speziell interessierten Studenten gibt es jedoch andere und umfassendere Einführungen in die makromolekulare Chemie. *G. Kemme* (Hannover)

Precipitation from Homogeneous Solution (Fällung aus homogener Lösung). Von *L. Gordon*, *M. L. Salutsky* und *H. H. Willard*. VIII, 187 Seiten mit 33 Abbildungen und 47 Tabellen (New York 1959, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. $ 7.50.

Fällungsmethoden aus homogener Lösung sind seit langem bekannt. Das systematische Studium dieser Verfahren ist aber ein Verdienst von *Willard* und Mitarb., unter denen die Mitautoren des vorliegenden Werkes in erster Linie beteiligt sind. Bei den Fällungsmethoden aus homogener Lösung wird

das wirksame Fällungsreagens nicht als solches der zu untersuchenden Lösung zugesetzt, das Reagens entsteht vielmehr erst während des Fällungsvorganges und wird im Moment der Entstehung wieder verbraucht (daher die Bezeichnung „Methode der Reagention in statu nascendi" in der russischen chem. Literatur). In der Lösung ist also in keinem Augenblick ein Fällungsmittelüberschuß vorhanden, und der ganze Fällungsvorgang spielt sich allmählich ab. Dies sind aber die optimalen Bedingungen zur Ausbildung von grobkristallinen, körnigen Niederschlägen, die wenig zur Adsorption von Lösungsbestandteilen neigen und leicht filtrier- und auswaschbar sind. Das Verfahren ermöglicht damit die Durchführung der sehr guten analytischen Bestimmungen und Trennungen, die im Hauptteil des vorliegenden Bandes behandelt werden (Fällung von Hydroxyden, basischen Salzen, Phosphaten, Oxalaten, Sulfaten, Sulfiden, Jodaten usw.). Weitere Kapitel betreffen Mitfällungsreaktionen, fraktionierte Fällungen und Anwendungen in der chemischen Technologie. Da sich die Verfasser fast durchwegs auf eigene Untersuchungen beziehen können, außerdem aber auch die fremde Literatur vollständig berücksichtigen (Literaturhinweise sind jedem Kapitel angeschlossen), kann das kleine Werk jedem bestens empfohlen werden, der sich über das in Rede stehende Gebiet unterrichten will.

A. Kurtenacker (Wiesbaden)

Protoplasmic Streaming (Protoplasma-Strömung). Von *N. Kamiya*-Osaka (Protoplasmatologia, Band VIII, 3a). IV, 199 Seiten mit 82 Abbildungen (Wien 1959, Springer-Verlag). Preis: kart. DM 67,—.

Hier wird ein umfassender Überblick über den Stand unseres Wissens nach 180jähriger Forschungstätigkeit seit der Entdeckung der Plasmaströmung im 18. Jahrhundert gegeben, und sicher ist diese kritische Zusammenfassung auch neben der schon bald 30 Jahre zurückliegenden Bibliographie des Gebietes durch *Yamaha* und *Ida* sehr erwünscht. Der Kolloidiker findet hier zugleich einen Handbuchbeitrag, welcher eine ihm geläufige Terminologie redet. Das bezieht sich nicht nur auf Sol-Gelverschiebungen, Elektrophoresen, Osmoregulationen mit allem, was dazu gehört, sondern auch auf Begriffe, wie Koazervat, *Brown*sche Bewegung, Thixotropie und viele andere, und findet auch seinen Niederschlag in mancherlei rheologischen Erscheinungen einschließlich „yield value", Rheodichroismus, Fließturbulenz usw. Damit habe ich gewiß genug Lust zum Kennenlernen der Schrift gemacht, zu der Verf. durch ausgedehnte Grundlagenforschung erheblich beigetragen hat, und brauche über die 11 Kapitel und ihre Unterteilung nur noch einen zusammenfassenden Auszug zu geben. Danach werden vornehmlich behandelt: Strömungstypen und ihre Veränderlichkeit, Geschwindigkeitsverteilungen, Rhythmizität, energetische Zusammenhänge und sehr ausführlich die überreichlich möglichen Einflüsse des Milieus auf die Strömung. Auch die heute noch um Anerkennung ringenden vielen Deutungen des Phänomens (Zwischenphase Endoplasma/Vakuole, Wirkung der Zelloberfläche, Energie an den strömenden Plasmateilchen selbst, Interphase Sol/Gel, Kontraktion fibrillärer Plasmaleptonen, biochemische Mechanismen, unabhängige Bewegung spezifischer Teilchen im Plasma) kommen zur Darstellung und geben weitere Anregungen zu eigenen Versuchen. Eine 14 Seiten umfassende Bibliographie und je ein Register der Autoren und der Sachgegenstände runden das Buch ab, dessen weite Verbreitung man aus vielerlei Gründen wünschen muß.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Physico-chimie biologique et médicale (Physikalische Chemie in Biologie und Medizin). Von *Ch. Bénézech*. VII, 684 Seiten mit 235 Abbildungen (Paris 1958, Masson & Cie.). Preis: geb. ffr. 80.—.

Diese für Biologen und Mediziner gedachte Einführung in die physikalische Chemie ist in vier Teile untergliedert, von denen die drei ersten nur das Rüstzeug – und nur dieses! – zum Verständnis des wesentlichen vierten vermitteln sollen, der mit „Grundlagen der physikalisch-chemischen Biologie' betitelt ist. In Teil I („Die Materie und ihre Umwandlungen") werden kurz und auszugsweise (im Hinblick auf das gesteckte Ziel) die Grundlagen von Thermodynamik (27 Seiten), Kinetik (27 Seiten) und Elektronentheorie der Materie (41 Seiten; hier sind „Radioaktivität", „Wesen und biologische Anwendung der Isotopen", „Atomphysik", „Energieaustausch in der Materie" und „Elektronenmikroskop" besondere Abschnitte gewidmet) sowie kurz die physikalischen Zustandsformen der lebenden und toten Materie behandelt. Teil II („Die homogenen Zustände der lebenden Materie") enthält die folgenden Kapitel: „Gaszustand" (13 Seiten), „Wasser" (17 Seiten; gesonderte Abschnitte für „Molekel", „thermische Eigenschaften" und „allgemeine biologische Bedeutung des Wassers"), „Lösungen" (10 Seiten), „Elektrolytlösungen" (26 Seiten; Aufgliederung in die Abschnitte: „Elektrolyse", „Dissoziation in Ionen", „Leitfähigkeitsmessungen"), „Osmotische Erscheinungen" (11 Seiten), „elektrische Erscheinungen an der Grenzfläche Metall/Elektrolytlösung" (7 Seiten), „p_H-Wert und dessen Messung" (37 Seiten), „Redoxpotentiale" (14 Seiten), „Optische Eigenschaften der Lösungen" (74 Seiten; aufgegliedert in „Refraktometrie", „Lichtabsorption", „Spektren", „Photolumineszenz", „Photochemie", „Polarimetrie"), „Viskosität" (16 Seiten). Teil III gibt eine Übersicht über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der „dispersen Systeme und der Makromolekeln", wobei näher eingegangen wird auf „Grenzflächenerscheinungen" (31 Seiten), „Kolloide und kolloider Zustand" (5 Seiten), „Sole" (59 Seiten; mit besonderen Abschnitten für „optische Eigenschaften", „Diffusion und Dialyse", „osmotischer Druck", „Viskosität", „Sedimentation und Zentrifugierung", „Stabilität", „elektrische Eigenschaften", „Struktur", „Wechselwirkung zwischen den dispergierten Teilchen" und „Flokkung") und „Gele" (5 Seiten). Ein Sonderabschnitt befaßt sich hier mit einigen physikalisch-chemischen Problemen der Proteine (36 Seiten). Der Hauptteil schließlich behandelt eingehend die physikalisch-chemischen Grundlagen des „Plasmas" (31 Seiten), der „zellulären und humoralen Reaktionen" (45 Seiten), der „Energiequellen der Lebewesen" (9 Seiten), der „enzymatischen Reaktionen" (38 Seiten), des „Materieaustausches zwischen Lebewesen" (66 Seiten) und der „Regulierungsvorgänge" (11 Seiten).

Im Deutschen und Englischen finden sich bereits Werke mit analoger Problemstellung, mit dem vorliegenden Werk wird nunmehr eine Lücke im französischen Fachschrifttum geschlossen. Werke dieser Art, die einem Spezialistenkreis die Grundlagen eines anderen Wissenschaftszweiges vermitteln sollen, damit er dessen Erkenntnisse zur Lösung der eigenen Probleme ausnützen kann,

müssen stets gewisse Kompromisse schließen, und in der Regel sind dann auch mehrere Gesichtswinkel für die Behandlung des Stoffes gegeben. Der des Verfassers war durchaus glücklich gewählt.

Die Ausstattung des Buches wie auch das weit aufgeschlüsselte Stichwortverzeichnis verdienen besondere Erwähnung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Optische Daten zur Bestimmung anorganischer Substanzen mit dem Polarisationsmikroskop. Mit einer kurzen Einführung in die kristalloptischen Arbeitsmethoden. Von *E. Kordes* unter Mitarbeit von *K. Recker*-Bonn. XI, 192 Seiten mit 8 Abbildungen, 2 Farbtafeln und 8 Diagrammbeilagen (Weinheim 1960, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 43,—.

Besonders bei der Analyse heterogener Gemenge und Salzmischungen vermag die polarisationsoptische Prüfung durch Bestimmen der Phasen des Gemenges manchmal rascher, bequemer und vollkommener als chemische Proben zur Diagnose zu führen, wenn die dazu erforderlichen Tabellen zur Verfügung stehen. Diese werden in dem für Chemiker, Pharmazeuten und Mineralogen gleich nützlichen Buche hier mitgeteilt, wenn auch beschränkt auf durchsichtige und anorganische Substanzen, und damit vorzüglich brauchbar für Pulveruntersuchungen. (Für organische Stoffe steht die 2. Auflage des *A. N. Winchell*, The Optical Properties of Organic Compounds, New York 1954, zur Verfügung.) Nach der durch 30 Farbbilder bestens erläuterten Übersicht der polarisationsoptischen Bestimmungsmethoden wird der Bestimmungsgang durch Untersuchen der Morphologie, Farbe und Optik zwischen gekreuzten Nicols bis zur Konoskopie tabelliert und durch Hilfstabellen geeigneter Immersionsmedien und von Flüssigkeiten hohen spezifischen Gewichts ergänzt. Der Gebrauch von Tabellen und Diagrammen der nach Isotropie oder Achsenzahl bei Anisotropie und optischem Charakter unterschiedenen 7 Stoffklassen wird kurz erläutert, bevor der Hauptteil des Buches die Substanz- und die Bestimmungstabellen für jene bringt, welche beide nach steigenden Werten von n bzw. n_γ und n_α geordnet sind und die Brechungskoeffizienten, die Intensitäten der Anisotropie, die Farben, Hinweise auf Vorkommen von Pleochroismus, die chemischen Formeln und Ordnungsnummern verzeichnen. Einem Verzeichnis der Mineralnamen folgt dann als Ersatz für ein solches der chemischen Namen ein Formelregister. In einer Mappe beigelegt finden sich drei Diagramme zu Licht- und Doppelbrechung und fünf zu Massen- und optischer Dichte von in das Buch aufgenommenen Substanzen. Ein gewaltiges Beobachtungsmaterial wird hier für praktische Bestimmungen zugänglich gemacht. Der Wert eines solchen Werkes steht und fällt mit Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben, und in dieser Hinsicht haben vorgenommene Stichproben voll befriedigt. So kann man dem für den Labortisch nützlichen Werke nur weite Verbreitung und bald eine Schwester für undurchsichtige Substanzen in Gestalt von Tabellen für die Polarisationsmikroskopie im reflektierten Lichte wünschen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kernmomente. Von *H. Kopfermann*-Heidelberg. 2. Auflage. XVI, 462 Seiten mit 197 Abbildungen (Frankfurt a. M. 1956, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.). Preis: geb. DM 54,—.

Hiermit liegt die lange erwartete zweite Auflage des Werkes vor, das vor 16 Jahren in erster Auflage erschienen ist und lange Zeit vergriffen war.

Entsprechend den in der Zwischenzeit erzielten experimentellen und theoretischen Fortschritten – erinnert sei etwa an die Bereicherung der Meßmethoden durch die Zentimeterwellentechnik und der theoretischen Deutung der Meßergebnisse durch die neueren Kernmodelle – ist der Umfang des Buches um fast 200 Seiten angewachsen.

Da außerdem der aus der ersten Auflage übernommene Stoff im wesentlichen neu gefaßt wurde, liegt in der zweiten Auflage praktisch ein neues Werk vor.

Der Autor beschränkt sich bewußt darauf, die Methoden zur Bestimmung der Momente von Kernen im Grundzustand darzustellen. Das ermöglichte eine in sich geschlossene Darstellung. (Die Untersuchung der Momente angeregter Kerne und speziell solcher mit kurzer Lebensdauer befindet sich noch in stürmischer Entwicklung und erfordert überdies völlig andere Meßmethoden.)

Das erste Kapitel gibt nach einer Einführung in die theoretischen Grundlagen eine Beschreibung der Atomstrahlversuche und der optischen Hyperfeinstruktur-Untersuchungen sowie der Berechnung der magnetischen Dipol- und elektrischen Quadrupolmomente der Kerne aus den gemessenen Größen. In diesem ersten Kapitel sind die ersten drei Kapitel der ersten Auflage zusammengefaßt, wobei die Beschreibung der Isotopieverschiebungseffekte einen wesentlich breiteren Raum einnimmt als zuvor.

Der Kernmomentuntersuchung an freien Molekülen ist das zweite Kapitel gewidmet, einem Gebiet also, das seit dem Erscheinen der ersten Auflage einen besonderen Aufschwung genommen hat. Entsprechend ist der Umfang dieses Kapitels gegenüber dem ihm entsprechenden vierten Kapitel der ersten Auflage ebenfalls erheblich angewachsen.

Das seit dem Erscheinen der Erstauflage völlig neu entstandene Gebiet der Untersuchung von Kernmomenten an Flüssigkeiten und Kristallen bildet den Inhalt des dritten Kapitels mit der Beschreibung von magnetischer Kernresonanz, Kernquadrupolresonanz und paramagnetischer Resonanz.

Im vierten Kapitel schließlich (Kernmomente und Kernmodelle) werden die Ergebnisse der Kernmomentuntersuchungen in Zusammenhang mit den geläufigen Kernmodellen gebracht, wobei das Schalenmodell wegen seiner im Zusammenhang mit den Kernmomenten bewiesenen Leistungsfähigkeit besonderen Raum einnimmt.

Es folgt ein Tabellenanhang mit Angabe der relativen Intensitäten der Hfs-Komponenten für I zwischen $^1/_2$ und $^9/_2$, Tabellen der Relativitätskorrektionen sowie Tabellen der gemessenen Kernmomente unter Angabe der Termlage nach dem Schalenmodell.

Das weiterhin folgende außerordentlich umfangreiche Literaturverzeichnis wird mit besonderer Dankbarkeit vermerkt, da es den unmittelbaren Zugang zu allen Originalarbeiten über die behandelten Fragen eröffnet.

Die Tatsache, daß bereits im Jahre 1958 eine englische Ausgabe der „Kernmomente" in der Übersetzung von *E. Schneider* bei Academic Press, London–New York, erschienen ist, spricht für sich und zeigt das außerordentliche Interesse, das diesem Standardwerk verdientermaßen in weitesten Kreisen der Wissenschaft entgegengebracht wird.

W. Rausch (Münster i. W.)

Grundriß der chemischen Reaktionstechnik. Von *W. Brötz*-Heidelberg. 447 Seiten mit 228 Abbildungen und 46 Tabellen (Weinheim 1958, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 42,—.

Die beherrschende Rolle, welche der physikalischen Chemie bei der wissenschaftlichen Vorausberechnung und Durcharbeitung von Prozessen der chemischen Reaktionstechnik zukommen muß und die wohl seit *A. Eucken*, dessen Schule der Verfasser mittelbar angehört, allgemein anerkannt ist, zeigt sich in diesem Buche sehr deutlich. Der Verfasser behandelt im ersten Abschnitt die Systematik der Reaktionen und der zugehörigen Reaktionsapparate. Diese Systematik, die auch in die beiden Hauptkapitel des Buches „Grundlagen" und „Dimensionierung" eingeht, ist wohltuend übersichtlich, da einerseits stets der Rang des einzuteilenden Materials berücksichtigt und andererseits zu weitgehende Akribie in der Unterteilung vermieden worden ist. Ein weiteres, kürzeres Kapitel befaßt sich mit den Werkstoffen, während das letzte Kapitel der Planung chemischer Anlagen, mit einem kurzen Blick auf die Kostenfragen, gewidmet ist.

Hervorzuheben ist die gute Ausstattung des Buches mit sehr übersichtlichen Abbildungen, die zwar fast sämtlich *Ullmanns* „Enzyklopädie der technischen Chemie" oder anderen Standardwerken der chemischen Technik, zum Teil auch der Zeitschrift „Chemie-Ingenieur-Technik" entnommen sind, deren Wert aber dadurch natürlich in keiner Weise gemindert wird, da hierdurch u. a. auch eine besondere Aktualität erzielt wird. Die jedem Abschnitt des Buches angeschlossenen Literaturhinweise vermitteln dem Leser ein schnelles Herankommen an die Originalpublikationen und Spezialwerke.

Der Wert dieses Grundrisses der chemischen Reaktionstechnik scheint dem Rezensenten besonders darin zu liegen, daß er – den Faden der physikalisch-chemischen Ausbildung aufnehmend – dem Studierenden die Möglichkeiten aufzeigt, wie die Kenntnis der durch die physikalische Chemie erkannten Zusammenhänge unter Verwendung des zur Verfügung stehenden Datenmaterials und unter Berücksichtigung der Besonderheiten eines technischen Verfahrens sinnvoll eingesetzt werden kann, um Verlauf und Erfolgsaussichten eines chemisch-technischen Prozesses abschätzen zu können.

Das Vertrauen in diese Methode zu gewinnen, wird für den Studierenden dann eine Angelegenheit der Praxis sein, in der sich theoretische Erfassung und experimentelle Untersuchung der Prozesse ergänzen und durchdringen müssen.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Oszillografen-Meßtechnik. Grundlagen und Anwendung moderner Elektronenstrahl-Oszillografen. Von *J. Czech*. 684 Seiten mit 636 Abbildungen und 17 Tabellen (Berlin 1959, Verlag für Radio-Foto-Kinotechnik). Preis: geb. DM 36,—.

Seit dem Erscheinen des ersten Buches von *J. Czech* (Der Elektronenstrahl-Oszillograf, s. Kolloid-Z. **143**, 109, 1955) hat sich die Oszillografenmeßtechnik derartig weiterentwickelt, daß der Verfasser eine umfassende Umarbeitung für notwendig erachtete.

So wurden in den ersten Kapiteln, die sich mit Aufbau und Technik des Oszillografen befassen, die inzwischen zur Standardausrüstung von Hochleistungsoszillografen gehörenden Baugruppen, wie stabilisierte Netzteile, getriggerte Zeitbasisgeräte und elektronische Schalter eingehend berücksichtigt, ebenso wie der für die Impuls- und UHF-Technik so wertvolle Laufzeitkettenverstärker.

Vor allem ist bei dieser Neufassung zu begrüßen, daß den Anwendungsbeispielen wesentlich mehr Raum gegeben wurde. Hier wurden neu aufgenommen: Schaltungen zur Aufnahme von Kennlinien aktiver und passiver Vierpole (Röhren, Transistoren, Filter, Kabel usw.), Verfahren zur oszillografischen Darstellung von Frequenzspektren und Anwendung oszillografischer Methoden in der Elektroakustik.

Besonders dankenswert erscheint es dem Rezensenten, daß das moderne Gebiet der elektrischen Messung mechanischer Schwingungen und dynamischer Dehnungsvorgänge hier so ausführlich behandelt wurde. Die bestechend sauberen Originaloszillogramme und das umfangreiche Literaturverzeichnis sollen nicht unerwähnt bleiben.

Wie sein Vorläufer, wird auch dieses Werk demjenigen, der den Oszillograf als Meßgerät verwendet, wertvolle Hilfe bieten und neue Anregungen vermitteln. *Ad. Engelter* (Marburg)

Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden. Von *L. Reimer*-Münster i.W. VIII, 300 Seiten mit 135 Abbildungen und 20 Tafeln (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1959, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 58,—.

Der Kreis derer, die das Elektronenmikroskop als Hilfsmittel für ihre Forschung benutzen wollen, wird ständig größer, und viele stehen vor der Notwendigkeit, sich mit den speziellen Problemen der Elektronenmikroskopie vertraut machen zu müssen. Die Arbeiten auf diesem Gebiet sind dem vielseitigen Anwendungsbereich entsprechend weit verstreut. Vorhandene Zusammenfassungen sind – soweit präparative Fragen behandelt werden – infolge weiterentwickelter und neu erprobter Methoden erweiterungsbedürftig. Es ist daher zu begrüßen, wenn hier der Versuch unternommen wurde, eine allgemeine Einführung in die elektronenmikroskopische Praxis nach ihrem derzeitigen Stand zu geben.

In einem ersten Teil, der etwa die Hälfte des Buches einnimmt, berichtet der Verfasser über die Untersuchungsmethode. Nach einer kurzen, anschaulichen Erläuterung der elektronenoptischen Grundlagen werden die gebräuchlichen Abbildungsverfahren beschrieben. Es folgt ein Abschnitt über die Messung wichtiger optischer Größen, in dem bereits zahlreiche nützliche Hinweise für die Benutzung der Geräte, wie Vergrößerungsbestimmung, Korrektur des Astigmatismus, Testen des Auflösungsvermögens usw., gegeben werden. Entsprechend dem Arbeitsgebiet des Verfassers sind die Kapitel über die Entstehung des Bildkontrastes, Elektronenbeugung und Interferenzerscheinungen, sowie Bildaufzeichnungen ausführlicher gehalten. Neben der Besprechung der theoretischen Grundlagen stehen auch hier die für die Anwendung wesentlichen Gesichtspunkte – wie Auswertung von Elektronenbeugungsbildern, Scheinstrukturen, Strahlenveränderungen am Objekt usw. – im Vordergrund. Im zweiten Teil werden praktisch alle in der Elektronenmikroskopie interessierenden Präparationsmethoden von der Herstellung der Objektträgerfolien über Bedampfungstechnik, Abdruckverfahren, Präparation disperser Systeme bis zur Fixierung, Einbettung und Ultramikrotomie biologischer Objekte beschrieben. Neben den ausführlich behandelten Standardmethoden werden auch weniger gebräuchliche Verfahren erwähnt,

wenn diese für bestimmte Zwecke besondere Vorteile bieten. Mancher Leser wird die zahlreich eingefügten Hinweise auf evtl. auftretende Schwierigkeiten und mögliche Fehler bei den einzelnen Präparationsschritten begrüßen und für die Ratschläge zu deren Behebung dankbar sein.

Die Literaturzitate am Ende eines jeden Kapitels sind sorgfältig ausgewählt und sollen ein weiteres Literaturstudium ermöglichen. Die Bilder am Schluß des Buches sind instruktiv und zum größten Teil aufnahmetechnisch sehr gut, lediglich die Dünnschnittaufnahmen biologischer Objekte entsprechen nicht ganz dem heutigen Stand dieser Technik. – Das Buch wird einem weiten Leserkreis wichtige Kenntnisse und Anregungen vermitteln.

W. Vogell (Marburg/L.)

ASTM Standards on Textile Materials. With related information. (Standardmethoden für Textilmaterialien der American Society for Testing Materials). Prepared by ASTM Committee D-13 on Textile: Specifications, Tolerances, Methods of Testing, Definitions. XXII, 902 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (Philadelphia October 1959, American Society for Testing Materials). Preis: geb. $ 8.50.

Unter den zahlreichen Erweiterungen und Ausgestaltungen sei besonders hingewiesen auf die ausführlich behandelten Methoden zur Reifencordprüfung S. 363ff., die Messung der Wärmeleitfähigkeit von Textilien S. 699, die neuen Micronairemodelle S. 662 und Pillingtester S. 555, ferner auf die Vorschriften betreffend Beleuchtung von Prüfräumen für die farbliche Bewertung von Baumwolle S. 572. Es braucht wohl kaum besonders betont zu werden, daß die neue (übrigens ansprechend gebundene) Ausgabe wiederum nachdrücklich empfohlen werden kann.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Biochemie und Technologie der Hefe. Von *E. Bergander*-Berlin (Technische Fortschrittsberichte, Band 59) X, 190 Seiten mit 15 Abbildungen und 20 Tabellen (Dresden und Leipzig 1959, Theodor Steinkopff Verlag). Preis: geb. DM 13,25.

Das Büchlein behandelt nach einer Einführung in die Geschichte der alkoholischen Gärung die Zusammensetzung, Biokatalysatoren und Lebensäußerungen der Hefezelle. Sodann werden die Technologie der Hefeerzeugung und einige spezielle Probleme der Backhefefabrikation besprochen. Bei der Darstellung der biochemischen Grundlagen, so besonders bei der Behandlung der Vitamine und des Stoffwechsels, wird bedauerlicherweise nicht der neueste Stand wiedergegeben. Bei einem Verständnis für die biochemischen Funktionen der Vitamine im Stoffwechsel der Zelle sollte auch z. B. die „Vielseitigkeit der Vitaminausstattung" der Hefe (s. S. 35) keineswegs erstaunlich sein. Die Darstellung der technischen Fragen geht inhaltlich über das z. B. im Stichwort „Hefe" in *Ullmanns* Enzyklopädie der technischen Chemie (3. Aufl., Bd. 8) Gesagte nicht wesentlich hinaus. Immerhin wäre eine Beschränkung auf die Technologie der Hefeerzeugung von Vorteil gewesen. Im Kapitel über einige spezielle Probleme der Backhefefabrikation erörtert der Autor Fragen aus seinem Spezialgebiet, die für den Hefetechniker von Interesse sein dürften. Auf zahlreiche Ungenauigkeiten kann nicht näher eingegangen werden; verwiesen sei z. B. auf die Verwechslung schwedischer mit dänischen Autoren (s. S. 33), Ausdrücke, die aus dem Betriebsjargon stammen, wie „Emulsion" oder „Luft/Würze-Emulsion" (s. S. 129–132) statt Schaum bzw. zerschäumte Hefesuspension, Redewendungen wie „... Gärversuche wurden ... gefahren" (S. 151) u. v. a.

K. Bernhauer (Aschaffenburg)

Aktuelle Probleme über Durum und Teigwaren. Berichte auf der Durum- und Teigwarentagung vom 24.–25. 2. 1959 in Detmold. 253 Seiten mit 45 Abbildungen und 61 Tabellen (Detmold 1959, Granum-Verlag). Preis: kart. DM 18,—.

Die Veröffentlichung enthält eine Sammlung von Manuskripten von Vorträgen, die anerkannte Fachleute auf der Durum- und Teigwaren-Tagung vom 24./25. 2. 1959 in Detmold gehalten haben. Nach einem von *P. F. Pelshenke* gegebenen Überblick über die Erzeugung von Durum (einer besonderen Weizenart [triticum durum], die sich wegen ihrer großen Härte zur Grießfabrikation für die Teigwarenindustrie eignet) in der ganzen Welt, aus der eindrucksvoll die außerordentliche Bedeutung dieses Rohstoffes für die Nahrungsmittelindustrie hervorgeht, folgen Beiträge von Autoren des In- und Auslandes, die sich mit technologischen, analytischen und wirtschaftlichen Fragen für diesen Rohstoff beschäftigen. Wichtig für die Grießanalyse ist die quantitative Unterscheidung von Hart- und Weichweizen (Verfälschungsfragen), der das interessante Referat von *A. Guilbot*-Paris, gewidmet ist (Untersuchungen über Sterolester im Getreide und ihre Bedeutung für die Unterscheidung von Durum- und Vulgareweizen). Hervorzuheben ist ferner das Referat von *G. Fabriani*-Rom, das über Züchtungserfolge in Italien berichtet, dem Land mit der größten Durum- und Teigwarenproduktion der Welt. Fragen der technologischen Qualifizierung behandeln die Aufsätze von *B. Thomas* und *A. Enders*-Potsdam über die Untersuchungen von Teigbildung in Abhängigkeit vom Rohstoff, von *A. Rotsch* und *A. Menger*-Detmold über die Erfahrungen mit einer Teigwarenpresse in der Laboratoriumspraxis.

Wegen der umfassenden Behandlung bietet die Sammlung jedem, der sich über den gegebenen Stand der Durum- und Teigwaren-Erzeugung in analytischer, verarbeitungstechnologischer und wirtschaftlicher Hinsicht unterrichten will, eine ausgezeichnete Möglichkeit.

Allen diesen kann das Werk auf das wärmste empfohlen werden.

K. Hess (Hannover)

Handbuch der Automatisierungstechnik. Herausgegeben von *R. Kretzmann*-Hamburg. 484 Seiten mit 390 Abbildungen und 13 Tabellen (Berlin 1959, Verlag für Radio-Foto-Kinotechnik). Preis: geb. DM 34,—.

Mit Recht weist der Herausgeber im Vorwort auf das vorliegende Bedürfnis nach einem Werke hin, „das der außergewöhnlichen Vielfalt der Automatisierungsbestrebungen in nahezu allen Bereichen menschlichen Schaffens weitgehend gerecht wird, um einerseits demjenigen, der sich über ein bestimmtes Teilgebiet zu orientieren wünscht, ein allzu umfangreiches Literaturstudium abzunehmen und um andererseits den Lesern einen umfassenderen Überblick auf möglichst einfache Weise zu vermitteln, die ihn suchen". Dem ist nur hinzuzufügen, daß dieses Ziel mit dem vorliegenden, unter seiner Leitung in Gemeinschaftsarbeit mit acht anderen Experten geschaffenen, vorzüglich ausgestatteten Handbuch weitgehend erreicht wurde. Der Rezensent will nur auf eine kleine „Unterlassungs-

sünde" hinweisen: bei den Anwendungen hätte man auch ein Kapitel dem Einsatz der Großrechenanlagen für Zwecke der Dokumentation und der Übersetzung widmen sollen. Welche Bedeutung gerade diesem Sektor zukommt, zeigen die Ergebnisse der 1959 seitens der UNESCO in Paris veranstalteten „International Conference on Information Processing" und der dieser kurz vorausgegangenen „Internationalen Arbeitstagung zur automatischen Dokumentation in der Praxis (ADIA) zu Frankfurt a. M. Bei einer späteren Auflage des Werkes sollte man unbedingt auch hier einen Spezialisten zur Mitarbeit heranziehen.

Es wurde in Anbetracht der Vielfalt des Themas eine Aufgliederung in eine Reihe von Abschnitten vorgenommen. Als Hilfsmittel der Automatisierung werden behandelt: Einrichtungen zur automatischen Meßwerterfassung (Meßwandler) (*A. Haidekker*), Elektronische Steuerungen (*R. Kretzmann*); Hydraulische, pneumatische und mechanische Stellglieder (*A. Haidekker*), Regelungstechnik (*G. Weitner*); Digitale Rechenautomaten (*O. Schröter*); Analogie-Rechenautomaten (*H. Herrmann*). Für „Anwendungen und Ergebnisse der Automatisierung" finden sich die folgenden Beispiele: Automatisierung der mechanischen Fertigung (*S. Kettner*); Automatisierung der Energiewirtschaft (*J. S. Dieckmann*); Automatisierung und Absatzwirtschaft (*H. Kluy*); Automatisierung des Bürobetriebs (*M. Woitschach*). Den einzelnen Kapiteln ist jeweils ein eingehendes Verzeichnis des vorliegenden Schrifttums angegliedert.

Dieses Handbuch ist zwar aktuell, doch liegt seine wesentliche Bedeutung in der Funktion als Wegweiser in die Zukunft. Der Prozeß der Automatisierung vollzieht sich zwangsläufig, und diese Entwicklung läßt sich nicht aufhalten. Jeder – gleichgültig, ob er in Industrie, Wirtschaft oder Forschung steht – wird sich hiermit auseinanderzusetzen haben. Verlag und Autoren gebührt besonderer Dank dafür, durch das von ihnen geschaffene Werk die notwendige Orientierung darüber zu ermöglichen, welches der gegenwärtige Entwicklungsstand der Automatisierung ist und welche Möglichkeiten sie bietet,

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Birks, J. B. und *J. H. Schulman*: **Progress in Dielectrics Volume II.** VIII, 225 Seiten mit 73 Abbildungen und zahlreichen Tabellen (London 1960, Heywood & Company Ltd.). Preis: Geb. 55.— s.

Eirich, Frederich R.-New York: **Rheology: Theory and Applications Volume III.** XVI, 680 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1960, Academic Press Inc., Publishers). Preis: Geb. $ 21.00.

Heidt, Lawrence J. et al.: **Photochemistry in the Liquid and Solid States.** VI, 174 Seiten mit 74 Abbildungen und zahlreichen Tabellen (New York 1960, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: Geb. $ 6.—.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Wood, L. A. (Natl. Bureau of Standards, Washington, D. C., USA). **Kraft/Dehnung-Beziehung von Reingummi-Kautschukvulkanisaten bei Kompression und Spannung.** (J. Res. nat. Bur. Standards **60**, 193–199, 1958.)

Durch Überprüfung mittels Literaturdaten wird gezeigt, daß die von *Martin, Roth* u. *Stiehler* für die Kraft/Dehnung-Kurve eines unter Spannung stehenden typischen Reingummi-Kautschukvulkanisats angegebene empirische Gleichung

$$F = M\,(L^{-1} - L^{-2})\exp. A\,(L - L^{-1})$$

auch im Kompressionsbereich gilt, wo L bis zu 0,5 absinken kann, was einer 50%igen Kompression entspricht (F bedeutet die auf den ursprünglichen Querschnitt der untersuchten Probe einwirkende Kraft, L das Längenverhältnis zwischen gedehnter und ungedehnter Probe, M die Steigung der Kraft/Dehnung–Kurve bei $L = 1$, und A hat normalerweise einen Wert von 0,38). Man fand, daß diese Beziehung den Bereich der L-Werte zwischen 0,5 und 3,5 zu erfassen vermag, dagegen der aus der statistischen Theorie der Gummielastizität abgeleitete Ausdruck von den experimentellen Daten nur für L-Werte zwischen 0,5 und 1,0 erfüllt wird, die *Mooney-Rivlin*-Gleichung nur für $L = 1{,}5$ bis 3,5, während die die Gültigkeit des *Hooke*schen Gesetzes für die auf den gestreckten Abschnitt ausgeübte Kraft voraussetzende Beziehung völlig versagt (Abweichungen von zwischen 9% und 13,2% von den Absolutwerten). Man findet, daß sich der *Young*-Modul am besten aus dem Ordinatenabschnitt bei der funktionellen Darstellung von $\log F/(L^{-1} - L^{-2})$ in Abhängigkeit von $(L - L^{-1})$ ermitteln läßt; für $0{,}75 < L < 2{,}00$ genügt bereits die Funktion $F/(L^{-1} - L^{-2})$ gegen $(L - 1)$. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

b) Physikalische Chemie

Boyd, R. H. (Polychemicals Dept., E. I. du Pont de Nemours & Co., du Pont Exptl. Station, Wilmington, Del., USA). **Theoretische Kinetik der Depolymerisation für Polymere, bei denen eine ursprüngliche „wahrscheinlichste" Molekulargewichtsverteilung vorliegt.** (J. chem. Physics **31**, 321–328, 1959.)

Die kinetischen Gleichungen zur Beschreibung eines allgemeinen Kettenmechanismus der Depolymerisation werden gelöst bei Annahme eines stationären Zustandes für ein Polymer, das anfangs eine „wahrscheinlichste" Molekulargewichtsverteilung besitzt. Dabei werden betrachtet: Auslösung der Kettenspaltung, Bildung der Endgruppen, Kettenabbruch, intermolekulare Ketten-Übertragung und die verschiedenen Möglichkeiten zur Beendigung der Reaktion. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Casassa (Mellon Inst., Pittsburgh, Pa., USA). **Statistische Thermodynamik polymerer Lösungen. 2. Effekt des „ausgeschlossenen" Volumens und 2. Virialkoeffizient.** (J. chem. Physics **31**, 800–808, 1959.)

Eine früher (s. Referat Kolloid-Z. **163**, 152, 1959) publizierte Theorie über den 2. Virialkoeffi-

zienten in polymeren Lösungen wurde modifiziert, um der Tatsache Rechnung zu tragen, daß in einem guten Lösungsmittel die mittleren Dimensionen von zwei miteinander in Wechselwirkung tretenden linearen Molekeln über die bei Annahme willkürlicher Bewegung zu erwartenden Größe hinaus zunehmen; dies ist eine Folge des intermolekularen und intramolekularen gegenseitigen Volumenausschlusses zwischen den Kettensegmenten. Da das Modell für einen dimolekularen Cluster formal einer kreuzförmig verzweigten Kette ähnelt, läßt sich eine Methode zur Berechnung der Dimensionen solcher Polymeren auf das Zwei-Molekelproblem anwenden. Durch dieses Verfahren wird die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentellen Virialkoeffizienten, wie sie mit den einfacheren Voraussetzungen der ersten Arbeit erreicht wurde, noch verbessert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fujita, H. (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., u. Physic. Chem. Lab., Dept. of Fisheries, Univ. of Kyoto, Maizuru, Japan). **Konzentrationsabhängige Sedimentation in Zweikomponenten-Systemen, mit Bezug auf Differentialgrenzen.** (J. chem. Physics **31**, 5–11, 1959.)

Wird die Sedimentationsgeschwindigkeit in einem binären System bestimmt, bei dem ursprünglich eine Grenze zwischen zwei Lösungen von etwas verschiedenen Konzentrationen vorlag, so lassen sich die beobachteten Daten zur Ermittlung von s und D bei jeder Art von Konzentrationsabhängigkeit von s verwenden (s = Sedimentationskoeffizient der gelösten Substanz, D = Diffusionskoeffizient des Systems). Die *Lamm*sche Differentialgleichung für die Sedimentation einer einzigen, homogenen gelösten Substanz in der Ultrazentrifugenzelle wird in geschlossener Form gelöst, wobei Näherungen verwendet werden, die unter dieser ursprünglichen Bedingung zutreffen. Gleichungen für die Bewegung der Gradientenkurve der Grenze und des Verhältnisses zwischen Höhe und Fläche werden aus der erhaltenen Näherungslösung abgeleitet. Aus diesen Gleichungen werden Verfahren entwickelt, die die Bestimmung der Werte von s und D für die mittlere Konzentration von zwei startenden Lösungen ermöglichen und die erste Ableitung der Abhängigkeit von s von der Konzentration bei dieser Zusammensetzung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Heller, W. u. *M. Nakagaki* (Dept. of Chem., Wayne State Univ., Detroit, Mich., USA). **Theoretische Untersuchungen über die Lichtstreuung kugelförmiger Kolloide. 7. Dissymmetrie in unpolarisiertem und polarisiertem Licht.** (J. chem. Physics **31**, 1188–1195, 1959.)

Auf der Basis der *Mie*-Theorie wurde die Lichtstreuung nichtabsorbierender kolloider Kugeln für die Beobachtungswinkel 45 und 135° berechnet. Die betrachteten Parameter sind $\alpha = 0{,}2$ (0,2) 15,2 und $m = 1{,}20$. Das Verhältnis der Werte der Streuintensität zwischen beiden Beobachtungswinkeln wurde für unpolarisiertes und linear polarisiertes Licht abgeleitet. Die numerischen Werte sind in einer Tabelle zusammengefaßt. Eine angegebene graphische Darstellung ermöglicht die näherungsweise Berechnung der Dissymmetrien für den Bereich der m-Werte zwischen 1,00 und 1,25. Die Maximal- und Minimalwerte des gestreuten Lichtes bei 45° und 135° und der Dissymmetrie werden diskutiert. Eine einfache Gleichung zur Ableitung der α-Werte wird angegeben, wenn m gegen 1,0 geht. Die Ergebnisse werden verglichen mit denen, die sich aus den Gleichungen von *Rayleigh-Gans* u. *Debye* ergeben. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Nagai, K. (Osaka Industr. Res. Inst., Daini-Nishi-2 Chome, Oyodoku, Osaka, Japan). **Lokale sterische Hinderungen und Konfigurationen linearer Makromolekel in Lösung. 1. Formulierung.** (J. chem. Physics **31**, 1169–1174, 1959.)

Die vom gleichen Autor in einer früheren Arbeit (J. chem. Physics **30**, 660, 1959) zur Behandlung eines analogen Problems entwickelte Theorie wurde nunmehr erweitert, um die Wechselwirkungen zwischen den Atomgruppen einzuschließen, deren räumliche Konfigurationen durch die Rotationswinkel von zwei benachbarten Gerüstbindungen bestimmt sind. Die quadratischen Mittelwerte für die Abstände der Kettenenden und/oder die elektrischen Momente werden für isotaktische und syndyotaktische Makromolekeln aus Polyvinylverbindungen sowie für einige andere Makromolekeln ähnlicher Struktur berechnet. Das angenommene Modell für lineare Makromolekeln setzt voraus, daß jede C—C-Bindung nur drei Rotationskonfigurationen einnehmen kann (die zugehörigen Winkel sind: $\Theta = 0°$, $\Theta = 120°$, $\Theta = -120°$). Bei diesem Modell ist das Problem der Berücksichtigung aller möglichen Wechselwirkungen zwischen zwei benachbarten Bindungen gleich demjenigen, das sich für ein eindimensionales kooperatives System stellt. Während man die Verteilungsfunktion für dieses System leicht erhält, sind einige Kunstkniffe notwendig, um die betrachteten Größen aufzufinden. Die erzielten Ergebnisse machen die Lösung einer Matrix 9. Grades notwendig. Die unter Verwendung einer elektronischen Rechenanlage erzielten numerischen Werte und die Diskussion der Ergebnisse sollen in einer späteren Arbeit behandelt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Noddack, W. u. *H. Meier* (Staatl. Forsch.-Inst. f. Geochem., Bamberg). **Zum Problem der Energieübertragung bei der photographischen Sensibilisierung.** (Z. Elektrochem. **63**, 971–978, 1959.)

Es gelang der experimentelle Nachweis, daß die Photoaktivität moderner Sensibilisierungsfarbstoffe nicht auf eine photochemische Zersetzung (Ausbleichung) zurückzuführen ist, sondern auf einen den anorganischen Stoffen analogen Photoeffekt der Farbstoffmolekeln. Dadurch konnte unter Heranziehung der Ergebnisse energetischer Betrachtungen des Farbstoff/AgBr-Systems ein bereits früher diskutierter Sensibilisierungsmechanismus bestätigt werden. Der Mechanismus der Energieübertragung bei der photographischen Sensibilisierung wird diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Wada, A. (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Ochanomizu Univ., Bunko-ku, Tokyo, Japan). **Dielektrische Eigenschaften von Polypeptidlösungen. 4. Einige Probleme hinsichtlich des elektrischen Dipolmoments der α-Helix.** (J. chem. Physics **31**, 495 bis 500, 1959.)

Unter Bezugnahme auf in den vorausgehenden Mitteilungen (siehe Referate Kolloid-Z. **165**, 180, 1959) beschriebenen dielektrischen Eigenschaften der Moleküle mit α-Helix-Struktur wurden die folgenden Probleme untersucht, wobei vorausgesetzt wurde, daß die Struktur dieser Moleküle bestätigt sei: 1. das elektrische Dipolmoment der α-Helix wurde ermittelt, wobei das Dipolmoment

in der Seitenkette neben dem Kettengerüst betrachtet wurde. 2. Die Dielektrizitätskonstante der Lösung von α-Helix-Molekeln erhielt man aus dem Dipolmoment und der Polarisierbarkeit der Molekeln im festen Zustande. Gleichfalls wurde das in solch einem zylindrischen Molekül beim Eintauchen in ein dielektrisches Medium induzierte Feld betrachtet. 3. Man fand, daß die Abweichung zwischen den experimentell ermittelten Kurven der dielektrischen Dispersion und Absorption gegenüber den theoretischen von *Debye* sich erklären läßt, wenn man die Polydispersität des Molekulargewichts berücksichtigt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Rao, D. V. G. L. N. (Physics Dept. Andhra Univ., Waltair, Indien). **Die Veränderung der dielektrischen Relaxationszeit mit der Viskosität.** (Trans. Far. Soc. **55**, 1324–1328, 1959.)

Eine systematische Untersuchung der Variation der Relaxationszeit mit der Viskosität wurde für zwei aromatische Ringverbindungen (Benzylchlorid und o-Chlortoluol) und drei aliphatische Kettenmoleküle (n-Butylamin, n-Hexylamin und n-Decylamin) in benzolischer Lösung, der verschiedene Anteile (0–90%) Paraffin zur Veränderung der Viskosität zugesetzt wurden, durchgeführt. Die Ergebnisse wurden unter Berücksichtigung der *Debye*-Gleichungen betrachtet. Qualitativ reichen diese zur Deutung der Resultate aus, aber eine quantitative Betrachtung zeigt schwerwiegende Unregelmäßigkeiten. Deshalb werden Modifikationen vorgeschlagen, die allerdings auch nur begrenzt anwendbar sind. Der Einfluß der Viskosität auf die Relaxationszeit ist für die aliphatischen geradkettigen Verbindungen größer als für die aromatischen Ringverbindungen. Wie erwartet wurde, ist der Viskositätseinfluß bei den Aliphaten um so größer, je länger die Kette ist.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Stigter, D. u. *T. L. Rill* (Dept. of Chem., Univ. of Oregon, Eugene, Ore., USA). **Theorie des Donnan-Membran-Gleichgewichts. II. Berechnung des osmotischen Druckes und der Salzverteilung in einem Donnan-System mit hochgeladenen Kolloidteilchen.** (J. physic. Chem. **63**, 551–556, 1959.)

Wie schon früher gezeigt wurde, gestattet die *McMillan-Mayer*-Theorie, den osmotischen Druck und die Salzverteilung in einem *Donnan*-System auszudrücken. Die Virialkoeffizienten werden mit Hilfe von mehreren Integralen gelöst, die von der durchschnittlichen Energiedifferenz zwischen zwei Teilchen abhängen. In vorliegendem Artikel wird der 2. und 3. Virialkoeffizient durch numerische Integration für den Fall der sphärischen, hochgeladenen Kolloidteilchen, die vom *Gouy-Chapman*-Typ einer ionischen Doppelschicht umhüllt sind, bestimmt. Es wird gezeigt, daß der Wert der Virialkoeffizienten vorwiegend vom *Debye-Hückel*-Potential im äußeren Teil der Doppelschicht abhängt. Das rechtfertigt den Gebrauch eines angenäherten *Debye-Hückel*-Potentials zur Integralauswertung. Die Berechnungen wurden in Form korrespondierender Zustände gebracht, welche die allgemeine Anwendbarkeit der Ergebnisse – wenn auch nur in beschränktem Bereich – ermöglicht.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Biefer, G. J. u. *S. G. Mason* (Pulp and Paper Res. Inst., Dept. of Chem., McGill Univ., Montreal, Canada). **Elektrokinetisches Strömen, viskoses Fließen und elektrische Leitfähigkeit in Faserbündeln. Der Poren-Orientierungsfaktor.** (Trans. Far. Soc. **55**, 1239–1245, 1959.)

Bei der Betrachtung von viskosem Fließen, elektrokinetischer Erscheinungen und elektrischer Leitfähigkeit von Flüssigkeiten, die in porösem Material aufgesogen sind, stellt man sich das Porensystem häufig als ein Netz von Kapillaren vor. Man nimmt an, daß der Poren-Orientierungsfaktor oder Windungsfaktor bei allen drei Meßgrößen gleich ist.

Messungen über einen weiten Bereich des Leerraumanteils ε von sowohl quellbaren als auch nicht quellbaren Faserstapeln haben im Gegensatz dazu ergeben, daß der Porenorientierungsfaktor proportional $\varepsilon^{2/3}$ für elektrokinetische Bewegungen und proportional ε für Ionenleitung ist; für Permeation ist der Faktor unabhängig von ε. Diese Differenzen machen auch die Diskrepanzen verständlich, die früher festgestellt wurden bei der Bestimmung des spezifischen Quellvolumens einmal durch Permeabilitätsmessungen und das andere Mal durch Stromflußmessungen.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Brandt, W. W. (Polytechnic Inst. of Brooklyn, N.Y., USA). **Modelltheoretische Berechnungen über die Temperaturabhängigkeit der Diffusion von kleinen Molekülen in Hochpolymeren.** (J. physic. Chem. **63**, 1080–1084, 1959.)

Auf Grund modellmäßiger theoretischer Berechnungen wird eine Beziehung für die Aktivierungsenergie der Diffusion kleiner Moleküle in Polymere abgeleitet. Der Betrag der Aktivierungsenergie setzt sich aus mehreren Termen zusammen: 1. Intermolekulare Kräfte, die dem Eindringen von Lösungsmittelmolekülen entgegenwirken. Die parallelliegenden Polymerketten müssen auseinandergebogen werden. 2. Intramolekulare Kräfte durch Biegen der Kette. Einzelne Kettenglieder müssen Rotationsbewegungen um ihre Bindungsachse ausführen und geraten so aus dem stabilen Gleichgewicht. 3. Zahl der angeregten Freiheitsgrade pro Polymereinheit.

Der gewonnene Ausdruck wird benutzt, um Diffusionskoeffizienten und ihre Temperaturabhängigkeit auf der Basis von *Barrer*s Zonentheorie zu berechnen. Die so errechnete *Arrhenius*sche Aktivierungsenergie beträgt 30–75% der experimentell ermittelten. Der Grund hierfür wird diskutiert.

Die Änderung der Aktivierungsenergie bei der Glastemperatur, die experimentell bei vielen Polymeren gefunden wurde, kann gedeutet werden als Folge der Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der bei dieser Temperatur auftritt. Verschiedene Einzelheiten der Molekularstruktur sowie die Zahl der pro Monomereinheit vorhandenen Freiheitsgrade haben nur einen geringen Einfluß auf die resultierenden Diffusionseigenschaften. Der berechnete Einfluß der Größe des eindringenden Moleküls auf die Aktivierungsenergie stimmt mit den experimentellen Werten gut überein.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Bird, R. B. (Abt. für chem. Technol., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis. USA). **Zur Theorie des Wärmeübergangs an nicht-Newtonschen Flüssigkeiten bei laminarer Rohrströmung.** (Chemie-Ing.-Techn. **31**, 569–572, 1959.)

Es werden Ausdrücke für die Temperaturprofile und die *Nußelt*schen Zahlen bei laminarer Rohrströmung und konstanter Wärmestromdichte

an der Rohroberfläche für nicht-*Newton*sche Flüssigkeiten abgeleitet. Vorausgesetzt wird dabei, daß das Reibungsgesetz dem Potenzansatz nach *Oswald* und *de Waele* entspricht und ferner die Stoffkonstanten als wärmeunabhängig angesehen werden können. Es werden 2 asymptotische Lösungen der Wärmetransportgleichung dargestellt, nämlich 1. für den Fall, daß die Temperaturverteilung nur für den Anfang des beheizten Teiles gültig ist und mit Hilfe der unvollständigen γ-Funktion ausgedrückt werden kann, und 2. für den Fall, daß die Temperaturverteilung den Zustand sehr weit entfernt vom Anfang des beheizten Teiles beschreibt. Es wird noch eine allgemeine Lösung in Form einer Reihenentwicklung angegeben und die Untersuchung auf den Wärmeübergang an eine *Ellis*sche Flüssigkeit erweitert.
E. Best (Frankfurt a. M.)

von Bogdandy, L., W. Rutsch und *I. N. Stransky* (Hüttenwerk Oberhausen A. G., Oberhausen/Rheinland und Max-Volmer-Inst. für phys. Chem. der Techn. Univ. Berlin-Charlottenburg). **Gasaustausch zwischen Blasen und gaslösenden Flüssigkeiten.** (Chemie-Ing.-Techn. **31**, 580–582, 1959.)

Es werden zwei Vorrichtungen zur Messung von Aufstiegsgeschwindigkeit und Stoffübergang von Gasblasen in Flüssigkeiten beschrieben. Als Modellsysteme dienten Kohlendioxyd/Wasser und Kohlendioxyd/Dekalin. Die Aufstiegsgeschwindigkeit erwies sich als unabhängig von etwaigen Reaktionen, der Stoffübergang war vielfach größer, als für Kugeln gleichen Volumens berechnet wurde.
E. Best (Frankfurt a. M.)

Dechman, D. A. und *M. van Winkle* (Univ. of Texas, Austin, Tex., USA). **Untersuchung von Siebplattensäulen mittels der Kastenmethode.** (Ind. Engng. Chem. **51**, 1015–1018, 1959.)

Der Zweck der Untersuchung liegt in der Darstellung der Anwendbarkeit der Kastenmethode zur Korrelation von Trennwirkung und Druckabfall mit den Arbeitsvariabeln einer Siebplattensäule. Die unabhängigen Variabeln sind Rückflußverhältnis, Dampfgeschwindigkeit, Bodenabstand und Gesamtdurchmesser. Eine Polynomgleichung 2. Ordnung mit allen möglichen Wechselwirkungen wurde ausgearbeitet und die Konstanten aus vielen Meßpunkten berechnet. Für jede Gleichung wurden Variationsbreite und Grenzen der Zuverlässigkeit aufgestellt. Der Vergleich der Gleichungen für die Trennwirkung zeigt, daß die aus der Kastenmethode entwickelte Gleichung den Anforderungen genügt. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Mar, B. W. und *A. L. Babb* (Dept. of chem. Engng., Univ. of Washington, Seattle, Wash., USA). **Längsdurchmischung in einer pulsierenden Siebplatten-Extraktionssäule.** (Ind. Engng. Chem. **51**, 1011–1014, 1959.)

Es wird eine Untersuchung vorgelegt, die eine Beziehung herstellen soll zwischen dem Einfluß der Plattenabmessungen, den Pulsationsbedingungen, den Eigenschaften der Flüssigkeiten und der Durchflußgeschwindigkeit im Falle einer Längsdurchmischung in einer pulsierenden Siebplatten-Extraktionssäule von 2 Zoll Durchmesser. Experimentelle Daten über die Systeme Hexan/Wasser, Benzol/Wasser und Tetrachlorkohlenstoff/Wasser wurden erhalten. Empirische Beziehungen zwischen den einzelnen Daten erlauben eine Abschätzung der *Peclet*-Zahlen der kontinuierlichen Phase mit einer durchschnittlichen Abweichung von 17% der experimentellen Werte. Nomogramme erleichtern die Berechnung. Die Rückmischung kann durch höhere Strömungsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase vermindert werden, ferner auch durch kleinere Plattenabstände und engere Bohrungen.
E. Best (Frankfurt a. M.)

Grigull, U. (Farbenfabriken Bayer A.-G., Leverkusen). **Stoff- und Wärmeübergang ohne und mit chemischer Wandreaktion.** (Chemie-Ing.-Techn. **31**, 572–576, 1959.)

An zwei Beispielen werden die Unterschiede zwischen normalen technischen Wärme- und Stoffübergangs- und Transportproblemen einerseits und der chemischen Reaktionstechnik andererseits aufgezeigt. Als Beispiel für reine Stoff- und Wärmeübergänge werden die Vorgänge an der feuchten Kugel eines Psychometers behandelt, als Beispiel für den zweiten Fall dient ein Problem der heterogenen Katalyse. Die Analogieeffekte zwischen Wärme- und Stoffübergang werden gesondert behandelt. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Patat, F. und *H. Langemann* (Inst. für chem. Technol. der Techn. Hochschule, München). **Kinetik der Hartzerkleinerung.** (Chemie-Ing.-Techn. **31**, 561–568, 1959.)

Die bisherigen Theorien der Hartzerkleinerung berücksichtigen nur den Energieverbrauch und die Korngrößen von Ausgangs- und Endprodukt, sie können demnach die experimentellen Ergebnisse nur unvollständig deuten. Die bisherigen Theorien besitzen keinen physikalischen Inhalt und beziehen vor allem nicht die Stoffeigenschaften des Mahlgutes ein. Um diese Zusammenhänge zu erfassen, wird nunmehr eine Methode der differentiellen Zerkleinerung vorgeschlagen und am Modell Quarz in einer Kugelmühle experimentell geprüft. Die Ergebnisse lassen quantitative Aussagen über das Festigkeits- und Lockerstellenspektrum des Mahlgutes sowie über die Temperaturabhängigkeit der Zerkleinerung zu. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

c) Anorganische Chemie

Gaylord, M. **Kohle und Graphit.** (Ind. Engng. Chem. **51**, 1161–1164, 1959.)

An einigen typischen Beispielen wird die Anwendung von Kohle- und Graphitbauteilen als Bauelemente der chemischen Verfahrenstechnik gezeigt. Die Beispiele verdeutlichen in ihrer Auswahl die ganze Breite des Anwendungsgebietes dieser Materialien. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Kestin, J. u. *H. E. Wang* (Brown Univ., Providence, R. I., USA). **Über Beziehungen für experimentelle Viskositätsdaten.** (Physica **24**, 604–608, 1958.)

Empirische Ausdrücke für die Beziehungen zwischen den Viskositätswerten im Falle von Gasen oder Flüssigkeiten geringer Dichte und der Temperatur, sowie dem Viskositätsüberschuß und der Dichte werden aus Literaturwerten für CO_2 und N_2 abgeleitet. Für CO_2 versagt die ausgewählte Beziehung lediglich im Gebiete des kritischen Punktes, vermag aber den gesamten Bereich zwischen dem flüssigen und dem Gaszustand zu erfassen. Für höhere N_2-Dichten ergaben sich Abweichungen bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (25°). Die empirisch berechneten Viskositätsdaten für CO_2 sind tabelliert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Klein, E. u. *R. Matejec* (Wissenschaftl. photogr. Lab. d. Agfa AG., Leverkusen). **Bildung und Wachstum von Silberkeimen an Halogensilber-Mikrokristallen.** (Z. Elektrochem. **63**, 883–891, 1959.)

Der Mechanismus der photochemischen Bildung und das Wachstum von Silberkeimen an Halogensilberkörnern wurden untersucht. Durch Belichtungsversuche im elektrischen Feld konnte die Anwesenheit von Zwischengittersilberionen in den Halogensilberkörnern und deren Beteiligung am photographischen Elementarprozeß (Bildung von latenten Bildkeimen und von photolytischem Silber) bestätigt werden. Die latenten Bildkeime an den einzelnen Halogensilberkörnern ließen sich durch chemische Anentwicklung nach der Belichtung elektronenmikroskopisch sichtbar machen. Es wurde gefunden, daß mit zunehmender (Blitz-) Belichtung die Keimzahl je Korn zunächst ansteigt. Nach Durchlaufen eines maximalen Wertes sinkt die Keimzahl wieder ab, wobei die Keime größer und elektronenmikroskopisch direkt sichtbar werden. Die Entwicklungsreaktion kann aber auch durch die großen photolytischen Silberteilchen gleichfalls eingeleitet werden. Es zeigte sich, daß gleiche Lichtmengen, die mit unterschiedlichen Intensitäten aufgestrahlt wurden, unterschiedliche Keimzahlen je Korn ergaben. Bei der Untersuchung der Photolyse fand man, daß sich auch bei diesem Prozeß Silberfäden bilden können, offenbar nach dem gleichen Mechanismus wie bei der chemischen Entwicklung. *E. Ühlein* (Frankfurt. a M.)

Deuel, H. (Agrikulturchem. Inst. der Eidgenöss. T. H., Zürich, Schweiz). **Reaktionen von Silikaten mit organischen Verbindungen.** (Makromol. Chem. **34**, 206–215, 1959.)

Organische Silikatderivate und siliciumorganische Abbauprodukte können bei der Reaktion von Silikaten mit organischen Verbindungen entstehen. Reaktionen an Silikagel und Montmorillonit mit großer reaktionsfähiger Oberfläche werden besprochen. So entstehen entweder organische Derivate mit einer Si—O—C-Bindung oder mit einer Si—C-Bindung, die bedeutend stabiler sind. Durch geeignete Reagenzien läßt sich das Silikatgitter direkt zu siliciumorganischen Verbindungen abbauen. Über die Anwendung zu technisch interessanten Produkten (Zusätze zu Kautschuk, Kunstharz und Schmiermitteln), zur heterogenen Katalyse oder zur Behandlung von Staublungenerkrankungen wird berichtet. Außerdem könnten siliciumorganische Verbindungen im Boden bei der Silikatverwitterung, beim Aufbau der Ton-Humus-Komplexe und bei der Verwitterung durch Organismen unter Beteiligung der o-Diphenole eine Rolle spielen. Unklarheit besteht über die Reaktionsfähigkeit oberflächlicher SiOH-Gruppen und über die Stabilität der Si—O—Si-Bindungen.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Douglas, H. W. u. *J. Burden* (Dept. of Inorg. and Physic. Chem., Univ. of Liverpool, Großbritannien). **Die Oberflächenladung und Sedimentation von Thoriumoxydsuspensionen. 2. Die Sedimentation von verdünnten und konzentrierten Suspensionen im Verhältnis zur Partikelgröße und zur Verwey-Overbeek-Theorie der Solstabilität.** (Trans. Far. Soc. **55**, 356–362, 1959.)

Das Sedimentationsverhalten einiger Thoriumoxydsuspensionen in wäßriger Lösung von Salpetersäure, Thoriumnitrat, Natronlauge und Uranylsulfat wurde untersucht, da festgestellt worden war, daß diese zu bemerkenswert verschiedenen Potentialwerten nach Größe und Vorzeichen führten. Vorläufige Beobachtungen an verdünnten Suspensionen zweier Thoriumoxydproben von verschiedener durchschnittlicher Partikelgröße (1,2 μ und 0,2 μ Radius) werden beschrieben. Im Anschluß an diese werden Untersuchungen angeschlossen über den Sedimentationsgrad von konzentrierten Suspensionen des feineren Materials im Konzentrationsbereich von 10^{-6} bis 10^{-1} Mol. Durch Variation der effektiven Partikelgröße werden die Ergebnisse interpretiert und mit der Stabilität der primären Partikel in Verbindung gebracht, womit sie durch die Theorie von *Verwey-Overbeek* verknüpft sind. Es bleibt zu untersuchen, ob die Sedimentationsexperimente und Stabilitätsberechnungen auch für noch kleinere Partikeln gelten.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Kington, G. L. u. *A. C. MacLeod* (Phys. Chem. Lab., Imperial Coll. of Sci. and Technol. London, Großbritannien). **Die Adsorptionswärmen von Gasen in Chabazit, energetische Heterogenität und die Rolle von Quadrupolen bei der Adsorption.** (Trans. Far. Soc. **55**, 1799–1814, 1959.)

Die kalorimetrisch bestimmten differentiellen Adsorptionswärmen von Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasserstoff im natürlichen und Calzium-chabazit werden bekanntgegeben. Diese Daten werden mit denen von Argon und Sauerstoff verglichen, die unter gleichen Umständen ermittelt wurden. Die Ursache der Heterogenität bei niederen Konzentrationen scheint an der Heterogenität der Dispersionsenergie und der elektrostatischen Energie zu liegen. Es wird gezeigt, daß diese Heterogenität weder von der Haftfestigkeit des adsorbierten Moleküls in der festen Phase, noch von der Dispersionsenergieänderung bei Berührung des zu adsorbierenden Moleküls mit verschiedenen Ionentypen der festen Phase abhängt. Es scheint festzustehen, daß die Änderung der Adsorptionswärme bei niederen Konzentrationen mit der Änderung des elektrostatischen Feldes innerhalb der kristallinen Zwischenräume verknüpft ist. Es wird gezeigt, daß ein größerer Anteil der Heterogenität vom Quadrupol des zu adsorbierenden Moleküls abhängt. Der Beitrag der Quadrupol-Wechselwirkung zur Adsorptionswärme bei höherer Konzentration wird noch untersucht.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Krebs, H. (Chem. Inst. der Univ. Bonn, Bonn). **Anorganische Hochpolymere mit verzerrter Kochsalzstruktur.** (Makromol. Chem. **34**, 216–230, 1959.)

Es werden makromolekulare Verbindungen, deren Gerüst keinen Kohlenstoff enthält, untersucht. In den hochpolymeren Formen der Halbmetalle und der Verbindungen der Halbmetalle untereinander gehen die für leichte Elemente wie Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff charakteristischen Tetraederbindungen über in verzerrte und schließlich in ideale oktaederförmige Bindungen mit 6 mesomer gleichwertigen Halbbindungen, da Valenzelektronen bei schweren Atomen die p-Quantenzustände bevorzugen. Das entstehende mesomere Bindungssystem ist für die Gitterstruktur, die schwarze Farbe, das Leitvermögen und die erhöhte Reaktionsbereitschaft verantwortlich. Räumlich vernetzte Hochpolymere schmelzen unter Änderung ihrer Struktur, da die Atome im festen Zustand durch einseitige Bindung in ihrer

Lage fixiert sind. Der Schmelzvorgang begünstigt die Bindung über π-Elektronen, da mesomere Bindungssysteme eine Beweglichkeit der Atome in der Schmelze zulassen. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Strauss, U. P. u. *P. D. Ross* (School of Chem. of Rutgers, State Univ., New Brunswick, N.J., USA). **Die Gegenionenbindung bei Polyelektrolyten. 3. Stabilitätskonstanten für die Bindung einwertiger Kationen an PO_3-Gruppen von Polyphosphaten aus Elektrophoresemessungen.** (J. Amer. chem. Soc. **81**, 5295–5298, 1959.)

Der Bindungsgrad von Alkalimetallionen an langkettige Polyphosphate wurde durch Elektrophoresemessungen in wäßrigen Lösungen bei 0° mit Tetramethylammoniumbromid bestimmt. Die Methode beruht auf einer empirischen Eichung mit Calcium-, Magnesium- und Manganionen, welche im wesentlichen vollständig bis zu einem Normalitätenverhältnis der zweiwertigen Ionen zum Polyphosphation von 0,5 gebunden sind. Betrachtet man die Alkalimetallionen und die Tetramethylammoniumionen als ortsgebunden, so folgt die Assoziation der PO_3-Gruppen mit den einwertigen Kationen dem Massenwirkungsgesetz, modifiziert für die Einflüsse des höheren Potentials in der Nähe der Polyelektrolytketten, für die Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn und für die Änderung der Moleküldimensionen. Die Bindungskonstanten nehmen mit zunehmenden Kationenradien ab. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Strauss, U. P. u. *P. D. Ross* (School of Chem. of Rutgers, The State Univ., New Brunswick, N.J., USA). **Die Gegenionenbildung bei Polyelektrolyten. 4. Studium der Membrangleichgewichte der Bindung einwertiger Ionen durch langkettige Polyphosphate.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5299–5302, 1959.)

Die Bindung von Lithium, Natrium, Kalium und Caesium durch langkettige Polyphosphate wurde in wäßriger Lösung untersucht. Die flammenphotometrische Bestimmung der Alkalimetallkonzentration wurde nach der Dialyse ausgeführt. Die Ergebnisse für die Lithium- und Natriumbindungen stimmen mit den kürzlich ermittelten überein. Im Fall des Kaliums und Caesiums ergab die Membrangleichgewichtsmethode wesentlich höhere Werte für den Bindungsgrad als die Elektrophoresetechnik. Der Unterschied wurde durch einen Kalium- und Caesiumüberschuß in der direkten Umgebung der Polyphosphate erklärt, da diese Kationen einen kleineren hydratisierten Radius haben als das $(CH_3)_4N^+$-Ion. Außer bei sehr niedrigen Lithium- und Natriumkonzentrationen, wo das Ausmaß der Bindungen mit zunehmender Temperatur anstieg, waren die Ergebnisse bei 5° und 25° identisch. Der mit abnehmender Ionenstärke zunehmende Bindungsgrad wird dem wachsenden abschirmenden Einfluß von PO_3-Gruppen in der Nachbarschaft zugeschrieben.
H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Thilo, E. (Inst. f. anorg. Chem. der Dt. Akad. der Wissensch., Berlin-Adlershof). **Auf- und Abbaureaktionen makromolekularer anorganischer Verbindungen.** (Makromol. Chem. **34**, 179–189, 1959.)

Am Beispiel der Silikate, des Arsenoxydchlorids und der Polyphosphate wird gezeigt, daß bei der Bildung von anorganischen, makromolekularen und linearpolymeren Molekülen und Ionen dieselben Gesetze gelten wie bei der Entstehung der organischen Makromoleküle. Ihre Bildung kann durch Kondensation oder Polymerisation über Radikale erfolgen, während der Abbau über Solvolyse oder radikalische Depolymerisation geschieht. Durch katalytische Effekte können intermediär auch Umlagerungsprodukte mit niederem Molekulargewicht entstehen. Im Bereich der anorganischen Chemie scheinen die makromolekularen Ionen eine größere Bedeutung als in der organischen Chemie zu haben. Der Mechanismus bei zwei- und mehrdimensional verknüpften anorganischen Molekülen oder Verbindungen wie Diamant, schwarzer Phosphor, Silicagel und den Metallhydroxyden ist noch nicht systematisch erforscht worden.
H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Barrer, R. M. u. *I. S. Kerr* (Phys. Chem. Lab. Chem. Dept., Imperial Coll., London, Großbritannien). **Interkristalline Kanäle in Levinit und einigen verwandten Zeolithen.** (Trans. Far. Soc. **55**, 1915 bis 1923, 1959.)

Es wurden verschiedene Natrium-Calcium- und Aluminiumsilicate untersucht. Chabazit, Gmelinit, Levinit und Erionit bilden eine Gruppe poröser Kristalle, welche gewisse gemeinsame Eigenschaften aufweisen. Während die Struktur des anionischen Gerippes der 3 ersten schon früher untersucht worden ist, wird jetzt eine Levinitstruktur angegeben. Auf Grund kristallographischer Daten wurde die Diffusionsanisotropie und das Molekularsiebverhalten der vier Typen untersucht. Die Kanalsysteme werden miteinander verglichen. Hierbei konnte festgestellt werden, daß die vorgeschlagene Struktur nicht im Widerspruch zum Diffusionsverhalten und Molekularsiebcharakter steht. Wenn diese noch modifiziert werden kann durch die Veränderungen des Gerippes beim Verschwinden des Zeolithwassers, so lassen sich die feinen Unterschiede im Molekularsiebcharakter kristallographisch erklären. Nur beim Chabazit wird die Diffusion isotrop sein, eine exakte Aufklärung der zeolithischen Stereochemie ist jedoch noch nicht möglich. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Deshpande, K. B. u. *C. E. Marshall* (Dept. of Soils, Univ. of Missouri, Columbia Mo., USA). **Eine Interpretation für elektrochemische Messungen bei einem Montmorillonit-Ton.** (J. physic. Chem. **63**, 1659–1662, 1959.)

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Versuch unternommen, die Titration eines in Säure gelösten Tons in einem begrenzten p_H-Bereich durch Messungen mit einer Ag/AgCl-Elektrode zu studieren. Änderungen in der Leitfähigkeit, im p_H-Wert, der Kationenaktivität und Wanderungsgeschwindigkeiten von Tonteilchen sowie die Aktivitäten von Halogen/Kation-Ionenpaaren werden an Hand von Diagrammen und Tabellen erklärt. Es wurde versucht, alle obigen Eigenschaften auf Grund der Ladungsverteilung in der Nähe der Tonpartikeln und mit Hilfe der Doppelschichttheorie zu interpretieren. Die Übereinstimmung zwischen der Ladungsdichte an den einzelnen Tonteilchen und der Gesamtladungsdichte ist verblüffend. Durch Kombination der Konduktometrie mit quasithermodynamischen und kataphoretischen Messungen wurde die Leitfähigkeit der Tonproben ermittelt. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Du Plessis, D. J. (Abteilung Allg. Chemie des Wetenskaplike en Navorsingsdepartment, Suid Afrikaanse Yster en Staal Industriele Korporasie, Beperk, Pretoria, SAU). **Der Einfluß von Kiesel-**

säure auf kondensierte Phosphate. (Angew. Chem. 71, 697–700, 1959.)

Der Kondensationsgrad kieselsäurehaltiger Calciumphosphate wird durch die Kieselsäure herabgesetzt. Mehrere Anzeichen deuten darauf hin, daß eine definierte Verbindung $(Ca_2SiP_4O_{14})_x$ existiert. Der Kondensationsgrad von Alkaliphosphat wird durch Kieselsäure weniger stark beeinflußt. Die gefundenen Abhängigkeiten sind für die Herstellung von Düngemittelphosphaten wichtig. Es werden Untersuchungen der Lösungen aus kondensierten Calciumphosphaten wie zum Beispiel die elektrometrische p_H-Titration, die Bariumfällungsmethode und die Papierchromatographie besprochen. Die Kieselsäure scheint deshalb die Depolymerisationsgeschwindigkeit zum Monomeren zu begünstigen, da in kondensierten Phosphaten gelöste Kieselsäure den Kondensationsgrad erniedrigt. Das prozentuale Auftreten von Hoch- und Niederpolymeren sowie Ringphosphaten in Lösungen wird tabellarisch für P_2O_5—SiO_2-Präparate angegeben, die Oxydzusätze in verschiedenen Mengenverhältnissen enthielten.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Duwell, E. J. u. *J. W. Shepard* (Central Res. Dept., Minnesota Mining and Manufacturing Comp., St. Paul, Minn., USA). **Herstellung und Eigenschaften einiger synthetischer anorganischer Anionenaustauscher.** (J. physic. Chem. **63**, 2044–2047, 1959.)

Anorganische Anionenaustauscher wurden durch gemeinsame Fällung von Kationen höherer Wertigkeit mit Zink- oder Aluminiumhydroxyd hergestellt. Aus leicht angesäuerten Lösungen wurde gefällt und die Gele anschließend getrocknet. Ein amorphes weißes Pulver von $Al(OH)_3$ und $Zn(OH)_2$ wurde erhalten. Es wurde gefordert, daß durch die höherwertigen Ionen an gewissen Gitterstellen das Ladungsgleichgewicht gestört wird und hier Anionen ausgetauscht werden können. Wenn ein Austauscher mit dem Aluminium-Grundgerüst aus Aluminiumtrichlorid und Natriumhydroxyd, in welchem etwas Silicat gelöst ist, hergestellt wird, so erhält man die Chloridform. Die Analyse ergibt eine stöchiometrische Zusammensetzung von $Al_{0,86}Si_{0,14}(OH)_3Cl_{0,13}$. Der geringe Unterschuß an Chloridionen, der wegen des Siliciums zum Ladungsgleichgewicht führen würde, wird durch die Hydroxylionen ausgeglichen. Nur eine Spur Natrium wurde im Endprodukt festgestellt. Sie beruhte auf mangelhaftem Auswaschen.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Green, M., K. R. Jennins, J. W. Linnett u. *D. Schofield* (Inorg. Chem. Lab., Oxford, Großbritannien). **Rekombination von Atomen an Oberflächen. 7. Mitt. Wasserstoffatome an Silicaten und anderen ähnlichen Oberflächen.** (Trans. Far. Soc. **55**, 2152–2161, 1959.)

Die Methode von *Smith* wurde angewandt, um die Rekombination von Wasseratoffatomen an verschiedenen Oberflächen zu untersuchen. An Silicaten liegt der Rekombinationskoeffizient bei Zimmertemperatur bei 10^{-4}. Durch Waschen mit Säure wird er reduziert, durch Waschen mit Ammoniak vergrößert. Die Aktivität nimmt mit zunehmender Temperatur auch zu. Dieser Zuwachs konnte trotz anschließender Kühlung, teilweise in einer feuchten Wasserstoffatmosphäre, zurückbehalten werden. Die Aktivität wird durch die Einwirkung der Wasserstoffatome auf ihren Originalwert reduziert. Eine Boroxydoberfläche hat zum Beispiel eine niedrigere Aktivität, die im Gegensatz zu den Silicaten durch Temperaturerhöhung nicht zunimmt. Aluminiumoxyd verhält sich bis 450° ebenso, aber dann beginnt die Aktivität zuzunehmen. Letztere ist bei KH_2PO_4 geringer als bei K_2HPO_4 oder gar K_3PO_4. Von anderen Autoren wurde angenommen, daß „saurere" Oberflächen katalytisch weniger aktiv seien. Es ist wahrscheinlich, daß die Rekombination an der Katalysatoroberfläche stattfindet. Ein Wasserstoffatom lagert sich an der Oberfläche an, kombiniert sich dort mit einem zweiten und löst sich ab. Es wurde angenommen, daß die aktiven Zentren eher $=Si=O$-Gruppen als $\equiv Si—OH$-Gruppen sind und daß Wasserstoffatome sich an diesen Zentren anheften. Es wird die Übereinstimmung der Hypothese mit den gefundenen Tatsachen untersucht. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Jones, W. M. u. *P. J. Isaac* (Dept. of Physics, Univ. Coll. of Wales, Aberyswyth, Großbritannien). **Der Fluß von Kohlendioxyd und Stickstoff durch poröse Rußproben bei hohen Drucken.** (Trans. Far. Soc. **55**, 1947–1952, 1959.)

Der Durchfluß wurde bei Drucken von 1–80 atm und Temperaturen von 0–40° gemessen. Wenn die Drucke sich dem Sättigungsdampfdruck des CO_2 nähern, nimmt der CO_2-Durchfluß zu. Bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur bleibt der Durchfluß konstant. Es wurde deshalb vermutet, daß sich ein Kondensat von komprimierter Flüssigkeit oberhalb von 31,1° in den Holzkohle- und Rußporen bildet. Die Viskosität dieses Kondensats wurde bei 35° zu $3 \cdot 10^{-4}$ Poise gefunden. Es wurde ein Apparat konstruiert, der beschrieben wird, ebenso wird die reziproke Abhängigkeit des Gasdurchflusses von der Viskosität angegeben. Das Kondensat kann als eine Flüssigkeit angesehen werden, die durch die Kompression des CO_2 an der Rußoberfläche durch Oberflächenkräfte entsteht. Allerdings sind die Methoden zur Berechnung der Dichte und der Viskosität nicht so exakt, um definierte Schlüsse zu gestatten. Es ist jedoch äußerst interessant, eine viskose, dichte Flüssigkeit oberhalb der kritischen Temperaturen in den Poren der Holzkohle und des Rußes zu finden. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Strauss, U. P. u. *S. Bluestone* (School of Chem. of Rutgers State Univ., New Brunswick, N. J., USA). **Gegenionenbindung bei Polyelektrolyten. 2. Mitt. Die Ermittlung der Bindung einwertiger Kationen durch langkettige Polyphosphate aus Leitfähigkeits- und Elektrophoresedaten.** (J. Amer. chem. Soc. **81**, 5292–5295, 1959.)

Die Leitfähigkeit von langkettigen Li-, Na-, K- und Tetramethylammoniumpolyphosphatproben wurde in 0,2 m Lösungen der Bromide des entsprechenden Kations bei 0° gemessen. Die Äquivalentleitfähigkeit jedes Polyphosphates war unabhängig von dessen Konzentration. Durch Kombination der Daten für die Äquivalentleitfähigkeit mit den entsprechenden Elektrophoresedaten wurde der Ionisationsgrad aller dieser Polyphosphate nach der *Kohlrausch*-Gleichung berechnet. Die resultierenden Werte waren den Werten der elektrophoretischen Beweglichkeit proportional. Diese Ergebnisse hängen mit der Erklärung zusammen, daß bei Polyphosphatketten die Relaxationseffekte zu vernachlässigen sind. Der Reibungskoeffizient wird von der Natur des gebundenen

Gegenions nicht beeinflußt, falls die Gegenionen die Größe der hier untersuchten besitzen.
H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Van Holde, K. E. (Dept. of Chem. and Chem. Engng., Univ. of Illinois, Urbana, Ill., USA). **Die Sedimentationsgeschwindigkeit von Osmiumtetroxyd in wäßrigen Lösungen.** (J. physic. Chem. **63**, 1574–1577, 1959.)

Die Sedimentationsgeschwindigkeit wurde bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Die Ergebnisse zeigen, daß der Sedimentationskoeffizient bei unendlicher Verdünnung etwa $0{,}97 \cdot 10^{-13}$ sec beträgt und dann mit zunehmender Konzentration langsam ansteigt. Diese Werte führen zusammen mit dem Gesetz von *Stokes* zu einer Zahl für den Molekelradius, die mit den bisher ermittelten Molekeldimensionen überraschend gut übereinstimmt. Diese und ähnliche Beispiele für die Übereinstimmung der aus Sedimentations- bzw. Diffusionsmethoden erhaltenen Ergebnisse mit dem *Stokes*schen Gesetz werden erwähnt. Die Bestimmung der Dichte, die Reinstdarstellung des Osmiumtetroxyd durch Sublimation sowie die Ausführung der Experimente mit der Ultrazentrifuge werden beschrieben. Der Transport sehr kleiner Moleküle (Radius 3,7–6 Å) wurde schon früher an Silikowolframsäure und undissoziierter Zitronensäure untersucht und führte zu gleichen Ergebnissen.
H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Meares, P. (Chem. Dept., Univ., Old Aberdeen, Großbritannien). **Der Fluß der Natrium- und Chloridionen durch Kationenaustauscherharzmembranen. 3. Mitt. Die Anwendung der irreversiblen Thermodynamik.** (Trans. Far. Soc. **55**, 1970–1974, 1959.)

Die irreversible thermodynamische Behandlung von Membranprozessen, die auf dem einfachen Modell von *Spiegler* beruht, wurde benutzt, um Ausdrücke für das Kationen- und Anionendurchflußverhältnis in beiden Richtungen an einer Membran zu finden. Es wurde ein Kationenaustauscher verwendet, der zwei Lösungen gleicher Konzentration trennt. Das berechnete Durchflußverhältnis wurde verglichen mit den bei Stromdurchfluß früher ermittelten und veröffentlichten Daten. Der Unterschied zwischen dem aktiven und passiven Transport einer gelösten Substanz an biologischen Membranen konnte so durch radioaktive Traceruntersuchungen in vielen Fällen aufgeklärt werden. Allerdings wurde die bessere Übereinstimmung für Kationen gefunden, woraus zu schließen ist, daß der Durchflußverhältnistest sinnvoll ist. Die Annäherung durch quasithermodynamische Methoden verursacht keinen wesentlichen Fehler. Daß die Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis für die Anionen nicht so gut ist, scheint daran zu liegen, daß man die Reibungswechselwirkung zwischen Anionen und Kationen vernachlässigt.
H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Pace, E. L. u. *A. R. Siebert* (Morley Chem. Lab. Western Reserve Univ. Cleveland, O., USA). **Adsorptionswärme von Parawasserstoff und Orthodeuterium an Graphon.** (J. physic. Chem. **63**, 1398–1400, 1959.)

Eine experimentelle Untersuchung der differentiellen und isosterischen Adsorptionswärmen für Parawasserstoff und Orthodeuterium, die jeweils an Graphon adsorbiert wurden, konnte in der Nähe der normalen Siedepunkte der Gase untersucht werden. Konventionelle Tieftemperaturverfahren wurden benutzt. Unter der Annahme, daß eine Wechselwirkung eines isolierten Gasmoleküls mit einer graphitähnlichen Oberfläche stattfindet, wurde gute Übereinstimmung zwischen den theoretisch vorausberechneten und den experimentell bestimmten Werten erreicht. Die größere Adsorptionswärme – bei niedriger Bedeckungsquote – für das Deuterium wird einleuchtend durch die Unterschiede in den Nullpunktsenergien erklärt, und zwar im Zusammenhang mit den Freiheitsgraden senkrecht zur Adsorber-Oberfläche.
H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Pope, M. T. u. *L. C. W. Baker* (Dept. of Chem., Univ., Boston, Mass., USA). **Das hydrodynamische Volumen des Heteropoly-hexamolybdokobaltat(III)-Anions aus Viskositätsmessungen.** (J. physic. Chem. **63**, 2083–2084, 1959.)

Im Anschluß an die Arbeiten von *Kurucsev*, *Sargeson* und *West*, in denen auf Grund der *Einstein*-Viskositätsgleichung für verschieden große, sphärische, anorganische Ionen, nämlich Wolframsilicationen, der hydrodynamische Radius zu 5,6 Å bestimmt wurde, konnte die Methode zur Untersuchung anderer Heteropolyanionen eingesetzt werden. Leider sind dem Verfahren Grenzen gesetzt durch die äußerst begrenzte Löslichkeit der Salze. Deshalb haben sogar gesättigte Lösungen wegen der hohen Molekulargewichte nur kleine Molaritäten. Ihre Viskositäten sind nicht viel größer als die von Wasser, um genaue Messungen zu gestatten. Die freien Säuren der Anionen sind gewöhnlich wesentlich löslicher, aber oft instabil, besonders in konzentrierten Lösungen. Deshalb wurden die thermodynamisch stabilen Kobalt-Molybdat-Anionen untersucht. Viskositätswerte für wäßrige Lösungen von $H_3(CoMo_6O_{21})$ bei 25° werden angegeben und ausgedrückt durch die *Jones-Dole*-Gleichung. Wegen der leichteren Zersetzung konzentrierter Lösungen der freien Säure konnten die Heteropolyanionen des Molybdän(VI) bei den dreiwertigen Chrom-, Eisen- und Aluminiumverbindungen nicht untersucht werden.
H. Schäfer (Frankfurt a. N.)

Sams, jr. *J. R.*, *C. W. Lees* u. *D. C. Grahame* (Dept. of Chem., Amherst Coll., Amherst, Mass., USA). **Eigenschaften der elektrischen Doppelschicht in konzentrierten Kaliumchloridlösungen.** (J. physic. Chem. **63**, 2032–2035, 1959.)

Elektrokapillare Messungen bei hohen Konzentrationen wurden bisher nur bei Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff und Schwefelsäure von *Jofa* und *Frumkin* veröffentlicht. Deren Daten scheinen allerdings anomal zu sein und wurden als Abstoßung der Kationen von der Grenzschicht bei hohen Kathodenpotentialen interpretiert. Auf Grund der Theorie der diffusen Doppelschicht werden hier die Eigenschaften der quecksilbergesättigten Kaliumchlorid-Lösungsschicht untersucht. Hierzu werden Messungen des maximalen Potentials von Quecksilber bei der Berührung mit 2-, 3- und 4-n, wäßriger KCl-Lösung bei 25° ausgeführt. Daten für die differentiellen Kapazitäten bei 2 und 3-n. KCl-Lösung werden angegeben. Das Ausmaß der Kapazitätsänderungen wird mit den aus der Doppelschichttheorie berechneten Werten verglichen. Es wurde festgestellt, daß alle Ergebnisse mit den theoretischen Vorausberechnungen für hohe Polarisationswerte übereinstimmen. Bei kleineren Werten für die Polarisation treten ziemlich große Abweichungen

lf, erklärbar durch die Vernachlässigung der spe-fischen Adsorption. Die anomalen Ergebnisse von *ofa* und *Frumkin* bezüglich der Natur der Doppel-hicht in konzentrierten Lösungen von Säuren urden in konzentrierten Kaliumchloridlösungen cht beobachtet. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Cherdron, H., R. C. Schulz u. *W. Kern* (Org.-iem. Inst. der Univ. Mainz). **Untersuchungen ber die Emulsionspolymerisation des Acroleins. . Polymere Acroleine.** (Makromol. Chem. **32**, 07–208, 1959.)

Die Polymerisation von Acrolein in verschiede-en Emulgatorsystemen wurde untersucht. Als atalysator wurde das Redoxsystem Kalium-rsulfat-Silbernitrat benutzt. Es zeigte sich, daß ne Lösung von Polyacrolein in wäßriger schwef-ger Säure ein vorzüglicher Emulgator für die mulsionspolymerisation von Acrolein in Wasser . Der Einfluß von Emulgatorkonzentration (S) atalysatorkonzentration (C) und Monomeren-nzentration (M) auf die Bruttogeschwindigkeit r Polymerisation wurde untersucht. Es ergeben ch folgende Beziehungen:

$$V_{Br} \sim S^{1/5}; \quad V_{Br} \sim C^{2/5}; \quad V_{Br} \sim M .$$

Diese experimentellen Ergebnisse werden mit n von *Smith* und *Ewart* aufgestellten Gleichun-n für die Emulsionspolymerisation verglichen nd diskutiert. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Furukawa, J., T. Saegusa, T. Tsurata, H. Fujii, . Kawasaki u. *T. Tatano* (Dept. of Ind. Chem., ac. of Engng., Univ. Kyoto, Japan). **Eine neue ethode zur Herstellung von Hochpolymeren des cetaldehyds.** (Makromol. Chem. **33**, 32–40, 1959.)

Es war lange bekannt, daß das Gefrieren des cetaldehyds notwendig ist, wenn man ihn zu chmolekularen Produkten polymerisieren will. ir haben nun gefunden, daß Acetaldehyd mittels atalysatoren auch oberhalb seiner Gefriertempe-tur in Polymere überführt werden kann. Als atalysatoren dienen besonders behandeltes und reinigtes Aluminium oder Aluminiumoxyd. Zu-tz von basischen Substanzen hat eine inhibie-nde Wirkung. Das hergestellte Polyacetaldehyd eine weiße, nichtklebrige und hochelastische asse, deren Struktur nach Infrarotuntersuchun-n die eines Methylpolyoxymethylens ist. Chrom-I)-oxyd und Mo(VI)-oxyd ergeben auch Hoch-lymere, jedoch in kleinen Ausbeuten. Zahlreiche dere untersuchte Metalloxydkatalysatoren waren wirksam. Es wird angenommen, daß eine spe-fische Adsorption des Acetaldehyds an den atalysator bei der Polymerisation eine bedeutende olle spielt. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Griehl, W. u. *S. Schaaf* (Chur, Schweiz). **Zur ionischen ε-Caprolactam-Polymerisation. Ver-che über die Viskositätsstabilisierung.** (Makromol. iem. **32**, 170–183, 1959.)

Es werden Untersuchungen über die sogenannte hnellpolymerisation von ε-Caprolactam mit an-ionischen Katalysatoren durchgeführt. Der Nach-l dieser Reaktion war bisher, daß der Polymeri-tionsgrad im Verlaufe der Reaktion sehr stark nwankte und bei den meisten verwendeten Kata-satoren schlecht reproduzierbar ist. In der vor-genden Arbeit wurden *Grignard*-Verbindungen s Katalysatoren benutzt, die zunächst auch die beschriebenen Unregelmäßigkeiten zeigten. Ein Zusatz von Essigsäureestern langkettiger Alkohole zum Polymerisationsansatz erbrachte dagegen deutlich stabilisierende Wirkung. Noch besser wirkte Acetylcaprolactam, das bezüglich des verwendeten Initiators und des Caprolactams in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen eingesetzt wurde.

Die Viskositätszahl nimmt bei dieser Art von Polymerisation gleichmäßig zu und erreicht einen Grenzwert, während bei der einfachen anionischen Polymerisation die Viskositätszahl rasch nach Beginn ein Maximum durchlief und dann unregelmäßig abfiel. Es wird angenommen, daß durch den Zusatz an Estern die anionische Polymerisation rasch in eine hydrolytische übergeht und dadurch die sehr günstigen Ergebnisse bewirkt.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Natta, G., F. Danusso u. *D. Siamesi* (Instituto di Chimica Industriale, Politechnico, Milano, Italien.) **Die Struktur und Reaktivität von aromatischen Vinylmonomeren bei der stereospezifischen anionischen Polymerisation und Copolymerisation.** (Makromol. Chem. **30**, 238–246, 1959.)

Es werden etwa 30 aromatische Vinylverbindungen (Derivate des Styrols) hergestellt und mit Katalysatorsystemen aus Titanhalogeniden und Aluminium- oder Berylliumalkylen polymerisiert in der gleichen Weise, wie die isotaktische Styrolpolymerisation durchgeführt wird. Alle untersuchten Monomeren folgen bei der Polymerisation dem gleichen kinetischen Gesetz, wie es beim unsubstituierten Styrol gefunden wurde. Es wird für alle Monomeren die sogenannte relative Reaktivität für die Homopolymerisation ermittelt; das ist das Verhältnis der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit des betreffenden Polymeren zu der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit des Styrols. Außerdem werden die einzelnen Monomeren mit Styrol copolymerisiert und in bekannter Weise die Reaktivitätsparameter r_1 und r_2 bestimmt. Zur Erleichterung der analytischen Arbeit wird radioaktiv markiertes Styrol zur Copolymerisation verwendet.

Interessanterweise ergibt sich, daß die relative Reaktivität bei der Homopolymerisation mit der Reaktivität bei der Copolymerisation für jedes einzelne Monomer zahlenmäßig ausgezeichnet übereinstimmt. Es läßt sich hieraus folgern, daß die Tendenz eines Monomermoleküls, in eine Polymerkette einzutreten, nur von der Struktur des eintretenden Monomeren, nicht aber von dem jeweiligen Endglied der wachsenden Polymerkette abhängt. Der Einfluß der Substituenten auf die Reaktivität der einzelnen Monomeren wird eingehend diskutiert. Sterische und polare Effekte spielen eine Rolle. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Ambroz, J. (Forsch.-Inst. f. Makromol. Chem., Brno, ČSR). **Polymerisation von Propylen. 1. Dilatometrische Methode zum Studium der heterogenen Polymerisation von α-Olefinen.** (Coll. Czech. Slov. Chem. Comm. **24**, 3703–3707, 1959.)

Mittels einer ausgearbeiteten dilatometrischen Methode wird die Untersuchung von mit einer Volumenkontraktion verbundenen Reaktionen in flüssiger Phase bei Anwesenheit eines festen, mikrokristallinen Katalysators ermöglicht. Ihre Anwendung wird am Beispiel der heterogenen stereospezifischen Polymerisation des Propylens beschrieben. Man fand hier, daß die Kontraktion während der Reaktion dem Umsatz proportional

ist, wodurch letzterer sich unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen verfolgen läßt. Entsprechend den Angaben von *Natta* u. Mitarb. (Makromol. Chem. **23**, 258, 1957) ist die Reaktion formell 1. Ordnung in Bezug auf das Monomer.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bevington, J. C. u. *T. D. Lewis* (Chem. Dept., Univ., Birmingham, Großbritannien). **Neue Methode zur Untersuchung von Initiatoren, die gegenüber induzierter Zersetzung empfindlich sind.** (Polymer **1**, 1–6, 1960.)

Eine neue Methode wird beschrieben, die die Untersuchung solcher Systeme gestattet, in denen der Initiator und das Polymer mittels eines Übertragungs- oder Copolymerisationsprozesses wie auch durch einen Auslösungsprozeß eingebaut werden kann. Dabei wird eine bestimmte Konzentration einer markierten Probe des Initiators mit verschiedenen Konzentrationen eines zweiten nichtmarkierten Initiators zusammen verwendet. Damit wird es möglich, die Ergebnisse für ein System zu extrapolieren, das praktisch nicht realisierbar ist, in welchem die stationäre Konzentration der Polymer-Radikale 0 ist und Übergang zum Initiator oder Copolymerisation ausgeschlossen sind. Auf diese Weise läßt sich also die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion des Polymer-Radikals mit dem Initiator ermitteln. Ergebnisse mit bis-(3,5-Dibrom-4-methoxybenzoyl)-Peroxyd und Styrol und Methylmethacrylat werden angegeben und diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Cavanaugh, D. J. (Dept. of Physiol. Sci., South Louisiana Hosp., Army Chem. Center, Md., USA). **Durch Peroxydase katalysierte Oxydationen in nahezu wasserfreien Medien: Die Oxydation von Phenothiazin und anderen Verbindungen.** (J. Amer. chem. Soc. **81**, 2507–2515, 1959.)

Die durch Peroxydase katalysierte Oxydation von Phenothiazin wurde unter einer Reihe von Bedingungen (1. durch Schütteln einer Butanollösung von Phenothiazin mit H_2O_2 und Peroxydase in Acetatpufferlösung, 2. durch Mischen von Peroxydase, Phenothiazin und H_2O_2 in Propylen- oder Äthylenglycol bei Gegenwart von mindestens 1,5 Vol.-% Wasser, 3. durch Zusatz von Peroxydase und H_2O_2 zu Phenothiazinlösungen in Dimethylsulfoxyd) untersucht, wobei spektralphotometrisch mindestens 2 Reaktionsstufen zu erkennen waren. Die meisten Untersuchungen wurden mit dem 2. Reaktionssystem unter Verwendung von Propylenglycol und Puffer durchgeführt. Durch Stärkegel-Elektrophorese ließ sich zeigen, daß die verwendeten Peroxydasepräparate neben der Haupt- noch mindestens zwei Komponenten enthielten, die die Oxydation von Benzidin durch H_2O_2 auslösen konnten. Man fand, daß für den Reaktionseintritt die Anwesenheit von Wasser im Medium erforderlich ist, doch genügen meist bereits 2 bis 3 Vol.-%. Weiter wurde qualitativ festgestellt, daß auch Pyrocatechol, Resorcinol, Pyrogallol, *m*- und *p*-Phenylendiamin, die Leukobase des Malachitgrüns und *p*-Aminobenzoesäure unter den gleichen wasserarmen Bedingungen oxydiert werden wie Phenothiazin. Die Reaktionsgeschwindigkeiten waren jedoch deutlich von der Art des Elektronendonators abhängig und somit nicht ausschließlich durch solche Faktoren, wie Hydratation der Peroxydase, bedingt. In einem Anhang wird die Polarographie des H_2O_2 in mit Li-Acetat gepuffertem Propylenglycol behandelt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ceresa, R. J. (Natl. Coll. of Rubber Technol London, Großbritannien). **Die mechanisch-chemische Modifizierung von Hochpolymeren.** (Polymer **1**, 72–78, 1960.)

Es wurde gezeigt, daß der mechanische Abbau von Hochpolymeren infolge von Scherkräften durch homolytische und heterolytische Spaltung eintritt. Der heterolytische Abbau in polymeren freie Radikale während des Mastizierens von Kautschuk und Plastomeren wurde zur Synthese von Block-Copolymeren ausgenützt. Die Mastizierung von Hochpolymeren bei Gegenwart von mehrfunktionellen Reagentien, wie z. B. Aluminiumisopropoxyd, führt zur Bildung von vernetzten Gestrukturen. Lösliche und vernetzte Block-Copolymere lassen sich synthetisieren, wenn man geeignete Verschnitte aus zwei oder mehr Polymeren dem mechanischen Abbau bei Gegenwart eines Alkoxyds unterwirft. Diese Reaktionen werden auf Mechanismen von freien Radikalen und Ionen diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Dalton, F. L. u. *R. Roberts* (Technol. Irradiation Group, Isotope Res. Div., Wantage Radiation Lab., Grove, Wantage, Berks., Großbritannien). **Kinetische Gesichtspunkte bei der durch Röntgenstrahlen ausgelösten Pfropf-Polymerisation von Acrylnitril an Polydimethylsiloxanen.** (Polymer **1**, 104–113, 1960.)

Der Einfluß von γ-Strahlen auf Lösungen von Acrylnitril in Polydimethylsiloxanen wurde untersucht. Bei der dilatometrischen Untersuchung der Reaktionskinetik fand man ziemlich ähnliche Ergebnisse wie andere Bearbeiter für die Polymerisation von Acrylnitril in wäßriger Lösung. Der Reaktionsmechanismus wird deshalb ähnlich gedeutet wie der in wäßriger Lösung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Daguerre, A. [Lab. des Corp. Gras, Centre Natl de la Rech. Scient., Bellevue (S.-et-O.), Frankreich.] **Beitrag zur Untersuchung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von n-Eicosan- und n-Docosansäure.** (J. Rech. Centre Natl. Rech. Sci. **1957**, 273–307.)

n-Eicosansäure (Arachinsäure) und *n*-Docosansäure (Behensäure) wurden einer Reihe physikalisch-chemischer Untersuchungen unterworfen, wobei als Vergleichssubstanzen in der Mehrzahl der Fälle Stearin- und Palmitinsäure, daneben häufig auch Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin- und Myristinsäure verwendet wurden. *n*-Eicosansäure war synthetisch gewonnen nach der Methode von *Bleyberg* u. *Ulrich* (Ber. **64**, 2504, 1931), *n*-Docosansäure durch Hydrierung von aus Rüböl extrahierter Erucasäure. Im einzelnen wurden untersucht, wobei hinsichtlich der zahlreichen Meßdaten auf das Original verwiesen werden muß:

1. die physikalischen Eigenschaften im festen Zustande durch röntgenographische Bestimmung der kristallographischen Daten, Aufnahme der Erstarrungskurven in binären und ternären Gemischen zwischen *n*-Eicosansäure und *n*-Docosansäure, bzw. dieser Substanzen mit anderen der genannten Fettsäuren (für das System *n*-Eicosansäure-*n*-Docosansäure-Stearinsäure wurde beispielsweise ein eutektischer Punkt bei 59,8° gefunden der der Zusammensetzung – in Mol.-% – entspricht 21 *n*-Eicosansäure, 12,5 *n*-Docosansäure, 66,5 Stearinsäure; entsprechend fand man 51,85° als eutektische Temperatur des Systems *n*-Eicosansäure-Stearinsäure-Palmitinsäure bei 12,6 *n*-Eico

ansäure, 20,1 Stearinsäure, 67,3 Palmitinsäure), Iessung des kubischen thermischen Ausdehnungs- oeffizienten und Bestimmung der Schmelzpunkte 75,2° für *n*-Eicosansäure und 79,9° für *n*-Decosan- äure); 2. die physikalischen Eigenschaften im üssigen Zustande durch Bestimmung der Dampf- rucke, Verdampfungswärmen, Dichten, Molvolu- nen, Brechungsindices, Molrefraktionen, Ober- ächenspannungen, Parachors und Viskositäts- ahlen; 3. die Löslichkeit (Temperaturbereich 10° is 60°) in Petroläther, *n*-Hexan, *n*-Heptan, yclohexan, Benzol, Toluol, o-Xylol, Methanol, thylalkohol (95 und 99,5%), *n*-Butanol, 1,4- Dioxan, Aceton, Eisessig, Äthylacetat, 1,2-Dichlor- than, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 2-Meth- xy-äthanol und 2-Äthoxy-äthanol; 4. die Eigen- chaften monomolekularer Filme an der Oberfläche väßriger Flüssigkeiten durch Messung des Ober- ächendruckes. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Douglas, H. W. (Dept. of Inorg. and Physic. Chem., Univ., Liverpool, Großbritannien). **Elektrophoretische Studien an Bakterien. 5. Erklärung der p_H-Abhängigkeit und der Ionenstärke an der Oberfläche bei Bacillus subtilis. Untersuchung einiger anderer Organismen.** (Trans. Far. Soc. **55**, 850–856, 1959.)

Unter Benutzung einer Mikromethode wurde die Beweglichkeit von Sporen des Bacillus subtilis und von Tröpfchen, welche aus einem verwandten Hexosaminpeptid (p_H = 1–12,7) bestehen, unter- sucht. Aus diesen Werten wurde die Variation der elektrokinetischen Ladungsdichte mit der Ionen- stärke bei konstantem p_H-Wert berechnet. Außer- dem wurde die Reaktion mit den Carboxyl- und Aminogruppen in Bezug auf das elektrophoretische Verhalten untersucht. Auf Grund der erhaltenen Übereinstimmung wird vermutet, daß gleiche An- zahlen von Carboxyl- uhd Aminogruppen in der Sporenoberfläche des B. S. vorhanden sind, und war in einem durchschnittlichen Abstand von 10 Å zwischen den benachbarten gleichen Gruppen. Es wird vermutet, daß bei neutralem p_H-Wert diese Zwitterionen-Oberfläche bevorzugt Anionen- adsorption zeigt. Ein ähnliches Verhalten wurde bei anderen Organismen festgestellt.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Latimer, P. u. *E. Rabinowitch* (Photosynthesis Projects, Dept. of Botany, Univ. of Illinois, Urbana, Ill. u. Dept. of Physics, Vanderbilt Univ., Nashville, Tenn., USA). **Selektive Lichtstreuung durch Pigmente in vivo.** (Arch. Biochem. Biophys. **84**, 428–441, 1959.)

Pigmentierte Pflanzenzellen streuen das Licht mit starker spektraler Selektivität. Die Maxima und Minima der Streuung lassen sich auf die anomale Dispersion innerhalb der gefärbten Phasen in den Zellen zurückführen. Durch die selektive Streuung können Fehler bei der Messung der Absorptionsspektren auftreten, die das Vorliegen obersehener Pigmente anzeigen und Auskunft über die Anordnung der Pigment-Molekeln geben können. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Pihl, A., R. Lange u. *L. Eldjarn* (Norwegian Radium Hosp., Norsk Hydro's Inst. for Cancers Res., Oslo, Norwegen). **Die angebliche Empfindlichkeit von Sulfhydryl-Enzymen gegenüber ionisierender Strahlung.** (Nature **182**, 1732–1733, 1958.)

Die beiden freie Sulfhydrylgruppen tragenden Enzyme Glycerinaldehyd-3-phosphat-dehydrogenase und Hefe-Alkohol-Dehydrogenase wurden in mit der Luft im Gleichgewicht stehenden Phosphatpufferlösungen (p_H = 7,4) bei Einwirkung von Röntgenstrahlen mit Ionenausbeuten von etwa 0,02 inaktiviert und verhielten sich somit analog wie Enzyme ohne Sulfhydrylgruppen. Dieser Befund steht im Widerspruch zu einer Reihe von früheren Beobachtungen, besonders zu denen von *Barron* u. Mitarb., die für die Strahleninaktivierung von SH-Enzymen Ionenausbeuten von $\sim$ 1 fanden. Auch konnte keinerlei Reaktivierung der Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase bei Zusatz von SH-Glutathion nach der Bestrahlung festgestellt werden. Diese Befunde lassen jedoch trotzdem die Annahme einer hohen Strahlenempfindlichkeit von Protein-SH-Gruppen zu, zumal in aktiver Hefe-Alkohol-Dehydrogenase bis zu 36 freie SH-Gruppen nachweisbar sind, die in Lösung wahrscheinlich nicht alle angegriffen werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Robert, B., C. de Vaux St. Cyr, L. Robert u. *P. Grabar* (Serv. de Chimie microbienne, Inst. Pasteur u. Serv. de Biochim., Fac. de Méd., Paris, Frankreich). **Vergleichsuntersuchung der Trichloressigsäure- und Perchlorsäure-Extrakte des normalen menschlichen Serums durch Immunoelektrophorese und Polarographie.** (Clin. Chim. Acta **4**, 828–840, 1959.)

Die Zusammensetzung des Perchlorsäure- und des Trichloressigsäure-Extrakts von Humanserum wurde immunochemisch und polarographisch sowie durch Bestimmung des Gesamtstickstoffes der Hexosen und der Sialsäure untersucht. Bei der Immunoelektrophorese der Perchlorsäureextrakte treten 6 deutliche Fällungslinien auf. Hier ist offensichtlich das saure Serummucoid die wesentliche Komponente. Die Trichloressigsäurefiltrate geben nach der gleichen Methode eine deutliche und manchmal zwei schwache Fällungslinien. Die deutliche ließ sich immunologisch nicht von der durch das saure Serummucoid gebildeten unterscheiden, doch war ihre chemische Zusammensetzung und ihr polarographisches Verhalten verschieden davon. Beim Vergleich des polarographischen Verhaltens der Perchlorsäure- und Trichloressigsäure-Filtrate als Funktion ihrer chemischen und immunochemischen Zusammensetzung ergab sich, daß der Polysaccharidanteil des sauren Serummucoids und besonders dessen Sialsäuregehalt von geringerer Bedeutung für die Bestimmung der immunochemischen Spezifität (Bildung von Fällungslinien in Agar-Agar-Gel) ist, sondern daß dadurch die elektrophoretische Beweglichkeit und somit die relative Lage der Fällungslinie bei der Immunoelektrophorese bestimmt wird. Andererseits ist die polarographische Reaktion sehr empfindlich gegen strukturelle Veränderungen sowie gegenüber Änderungen in der Zusammensetzung des Proteinmoleküls. Die polarographische Aktivität bildet eine sehr wesentliche Eigenschaft, mittels der sich Mucoproteine charakterisieren lassen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Salmon, J. (Inst. de Clinique et de Pathol. méd. Univ., Liège, Belgien). **Immunochemische Untersuchung des Fibrinogens und seiner Derivate.** (Clin. Chim. Acta **4**, 767–775, 1959.)

Durch die Fällungsmethode und Immunoelektrophorese ließ sich zeigen, daß drei Gruppen für die antigene Wirkung von Fibrinogen verant-

wortlich sind. Bei der einen handelt es sich wahrscheinlich um ein Fibrinpeptid, das durch Thrombin in Freiheit gesetzt wurde. Durch Antifibrinogenserum lassen sich die Produkte der Fibrinolyse und der Fibrinogenolyse ausfällen. Diese lassen sich dann durch die immunologische Methode unterscheiden. Die Antifibrin und die Produkte der Antifibrinolyse enthaltenden Seren fällen Fibrinogen ebenso wie diejenigen Substanzen, die sie entstehen ließen. Jedoch lassen diese nur zwei antigene Gruppen im Fibrinmolekül erkennen. Einige thrombinartige Substanzen lösen im Fibrinogenmolekül die gleichen immunochemischen Veränderungen aus wie Thrombin.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Biefer, G. J. u. *S. G. Mason* (Physic. Chem. Div. Pulp and Paper Res. Inst. of Canada, Dept. of Chem., McGill Univ. Montreal, Canada). **Elektrokinetische Strömung, Viskosität und elektrische Leitfähigkeit in Faser-Netzgittern. Der Porenorientierungsfaktor.** (Trans. Far. Soc. **55**, 1239–1245, 1959.)

Bei der Behandlung der physikalischen Eigenschaften von Lösungen in porösen Materialien wird das Porensystem oft als ein äquivalentes kapillares Netzwerk betrachtet, in dem der Orientierungsfaktor der Poren für alle drei Richtungen identisch ist. Statt dessen haben ausführliche Messungen ergeben, daß für quellende und nichtquellende Fasern der Porenorientierungsfaktor in der Kinetik proportional $e^{3/2}$, bezüglich der Leitfähigkeit aber proportional e und für die Permeabilität konstant ist. Diese Unterschiede erklären die Diskrepanzen, die kürzlich zwischen dem spezifischen Volumen, bestimmt aus Permeabilitäts- und Strömungsmessungen, aufgetreten sind. Sie zeigen außerden, daß die konventionell angewandte *Briggs*che Methode nicht immer gilt und daß die Absolutwerte fast aller elektrokinetischen Potentialmessungen, die auf Durchfluß- oder Elektroosmosemessungen beruhen und in der Literatur aufgeführt werden, falsch sind. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Kressman, T. R. E. u. *F. L. Tye* (The Permutit Corp., Ltd., Permutit House, London W 4, Großbritannien.) **Der Konzentrationseinfluß auf den Ionentransport durch ionenselektive Membranen.** (Trans. Far. Soc. **55**, 1441–1450, 1959.)

Die quantitativen Beziehungen zwischen der Zahl der durch eine ionenselektive Membran transportierten Ionen und den Lösungskonzentrationen beiderseits der Membran werden betrachtet. Es wird eine Theorie vorgelegt, in welcher gemäß den äußeren Umständen die Transportzahl entweder von der Konzentration der Lösung, die das Ion hinter der Membran aufnimmt, oder von der Konzentration der Lösung, die das Ion liefert, oder von keiner der beiden Konzentrationen abhängt. Unter keiner Bedingung hängt die Transportzahl von beiden Konzentrationen gleichzeitig ab. Unter Berücksichtigung dieser Theorie wurde die kationenselektive Membran *Permaplex* C 10 in Lithiumhydroxydlösungen untersucht. Dies scheint eines der Systeme zu sein, in welchem die Transportzahl des Gegenions von der Konzentration der ionenaufnehmenden Lösungen abhängt. Sie ist unabhängig von Konzentration und Natur der anderen Ionen auf der ionengebenden Seite der Membran.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Holt, P. F. u. *C. W. Went* (Univ., Reading, Großbritannien). **Die Wechselwirkungen der Kieselsäure mit Oberflächenfilmen von Pepsin, Laminarin und Celluloseacetat.** (Trans. Far. Soc. **55**, 1435 b. 1440, 1959.)

Die Wechselwirkung der Kieselsäure mit monomolekularen Schichten von Albumin, Insulin und Kollagen wurde früher untersucht. Hierbei wurde beobachtet, daß diese Proteine über einen weiten p_H-Bereich hin mit Kieselsäure reagieren, aber, mit Ausnahme des Kollagen, nur bei p_H 5–6 gegerbt werden. Dies ist der p_H-Bereich in welchem die Kieselsäuren spontan gelieren und in welchem der isoelektrische Punkt der Proteine liegt. Nach neuen Untersuchungen reagiert die Polykieselsäure im p_H-Bereich von 3,5 bis 7 mit Pepsin. Die Pepsinfilme werden bei keinem p_H gegerbt. Polykieselsäure bildet mit Laminarin bei $p_H = 6$ starre Filme, während bei Celluloseacetat keine Wechselwirkung beobachtet wird. Der Mechanismus der Reaktionen mit Proteinen und Polysacchariden wird diskutiert.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Frohnsdorff, G. J. C. u. *G. L. Kington* (Physic. Chem. Lab., Imperial Coll. of Sci. and Technol., London, Großbritannien). **Wasserstoffbrückenverbindung von Hydroxylgruppen in der Oberfläche an physikalisch adsorbierte Moleküle.** (Trans. Far. Soc. **55**, 1173–1184, 1959.)

Wird Sauerstoff oder Stickstoff an Aerosil-Kieselerde adsorbiert, so erfahren die Schwingungsfrequenzen zwischen O und H der an der Stoffoberfläche gebundenen OH-Gruppen eine merkliche Änderung. Die Verfasser stellen die Hypothese auf, daß der Unterschied in der Frequenz bedingt wird durch eine Änderung der Quadrupolmomente durch die Adsorption. Die Hypothese wird durch modellmäßige Berechnungen erhärtet. Zunächst wird durch klassisch-mechanische Methoden gezeigt, daß geringe Änderungen in der Kraftkomponente, die auf das Proton der OH-Gruppe in der OH-Bindungsrichtung wirken, annähernd proportionale Änderungen in der OH-Schwingungsfrequenz bewirken. Ferner wird für ein adsorbiertes axialsymmetrisches Molekül mit Quadrupol der Beitrag der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen dem Moment des Quadrupols und dem Proton einer oberflächlichen OH-Gruppe auf die Gesamtkraft berücksichtigt. Es zeigt sich, daß dieser Beitrag eine Funktion der effektiven Protonenladung und der Lage und Orientierung des Quadrupols ist.

Obgleich es keine genauen Werte für diese Größen gibt, wurden Berechnungen auf Grund eines anschaulichen Modells der oberflächlich gebundenen Hydroxylgruppen und ihrer Umgebung durchgeführt. Diese Berechnungen ergeben, daß die beobachteten Frequenzänderungen gedeutet werden können durch Proton-Quadrupol Wechselwirkung, vorausgesetzt, daß die effektive Protonenladung nicht geringer als $0{,}2 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten beträgt.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Kipling, J. J. u. *E. H. M. Wright* (Dept. of Chem., Univ., Hull, Großbritannien). **Die Adsorption von flüssigen Mischungen an Molekularsieben.** (Trans. Far. Soc. **55**, 1185–1190, 1959.)

Die Adsorption von flüssigen Mischungen aus zwei Komponenten an Molekularsieben wird unter-

sucht. Für vier Systeme, die unter Berücksichtigung ihrer Molekulardurchmesser ausgewählt wurden, wurde festgestellt, daß eine Komponente in die Poren aufgenommen, die andere dagegen ausgeschlossen wurde. Die als Konkurrenzreaktion laufende normale Adsorption an der Oberfläche der festen Phase ist vernachlässigbar klein, gemessen an der Adsorption innerhalb der Poren. Die zusammengesetzten Adsorptionsisothermen entsprechen dem 6. Typ der *Ostwald*- und *Izaguirre*-Klassifizierung. Die Isothermen sind fast identisch mit denen flüssiger Systeme, die allgemein Komponenten kleinerer Moleküldurchmesser haben. Diese Ergebnisse betonen also die Bedeutung der Molekularsiebe zum Trocknen von Lösungen. Es wurden Molekularsiebe einer Porenweite von 5 Å untersucht bei Einsatz folgender Lösungsmittelgemische: Benzol/Butylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff/Butylchlorid, Furfurol/Wasser und Pyridin/Wasser.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Mac Iver, D. S., R. C. Zabor u. *P. H. Emmett* (Mellon Inst., Pittsburgh, Pa., USA). **Die Adsorption normaler Olefine an Silicium-Aluminium-Katalysatoren.** (J. physic. Chem. **63**, 484–489, 1959.)

Die Adsorption von 1-Buten und 1-Octen an Aluminium-Siliciumkatalysatoren wurde untersucht, um den Mechanismus von katalytischen Crackverfahren zu erforschen. Es wurde festgestellt, daß 1-Buten stark chemisorbiert wurde bei Temperaturen unterhalb — 78°. Diese Adsorption ist stark abhängig von der Vorbehandlung des Katalysators. Ein Adsorptionsmaximum wurde erreicht, wenn man den Katalysator im Vakuum kurz auf 760° erhitzte und etwas Wasserdampf zusetzte. Andererseits wurde die Adsorption reduziert, wenn man die Oberfläche mit Ba-Ionen veränderte. Buten unterliegt bei Chemisorption unterhalb 100° einer Oberflächenpolymerisation und bildet anscheinend einen C_8-Komplex. Bei höherem T zersetzt sich dieser so, daß man ihn teilweise als Carboniumion vorliegend annimmt. Bei Temperaturerhöhung wurde eine schrittweise Akkumulation festgestellt. Ähnlich ist die Situation bei Octen. Zwischen — 78° und + 500° entstehen stabile Katalysator-Olefin-Komplexe; der Übergang vom chemisorbierten Olefin zum verkokten Kohlenwasserstoff bei + 500° ist zu übersehen. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß die Carboniumbildung nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, sondern die Zersetzung des Carboniumions in kleinere Bruchstücke und die Desorption von der Katalysatoroberfläche.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Cannon, P. u. *C. P. Rutkowsky* (General Electric Res. Labs., Schenactady, N. Y., USA). **Die Adsorptionseigenschaften von Zeolith, der eine präadsorbierte Phase enthält.** (J. physic. Chem. **63**, 1292–1296, 1959.)

Es wird gezeigt, daß bei Sättigung einer entgasten Zeolithprobe mit einem bestimmten Stoff nicht einmal die größten Kanäle und Poren gefüllt werden. Untersucht man die Adsorption eines zweiten Stoffes an Zeolith, der bereits mit einem anderen Stoff gesättigt ist, so kann man Informationen über die Stellung von Molekülen in der zuerst adsorbierten Schicht und andererseits auch über die Substratstruktur selbst erhalten. Ein unpolarer Körper wie CCl_2F_2 scheint sich in der Umgebung der ladungskompensierenden Kationen anzuhäufen und ist vergleichbar mit den Wasserhüllen des kondensierten Wassers. So erklären verschiedene Autoren die Diffusion des Wassers in Zeolithkanälen. Versuche wurden ausgeführt mit Argon an Molekularsieben bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs und Sauerstoffs. Falls die Molekularsiebe schon bei Zimmertemperatur mit CCl_2F_2 oder $CClHF_2$ gesättigt waren, schränkten diese angesammelten organischen Moleküle den Einfluß der Zeolithkationen auf die ankommenden Moleküle der zweiten Komponenten ein.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Dodd, C. G. u. *O. G. Kiel* (Univ. of Oklahoma, Norman, Okla., USA). **Die Anwendung der Monte-Carlo-Methode beim Studium der Flüssig/flüssig-Verdrängung und der Benetzbarkeit poröser Gesteine.** (J. physic. Chem. **63**, 1646–1652, 1959.)

Netzgittermodelle wurden gebraucht, um die Rolle verschiedener Parameter bei kapillarer Druckentsättigung einer benetzenden Flüssigkeit an porigen festen Gittern zu bestimmen. Das von *Fatt* vorgeschlagene Modell wurde zu diesem Zweck abgewandelt, um die Entsättigung, bei welcher benetzende Flüssigkeit eingeschlossen wird, zu erklären. Einflüsse der Porengrößenverteilung, des Netzgittertyps und der Zahl der Verbindungen je Pore wurden beobachtet. Ergebnisse zeigen, daß die Modelle mit willkürlicher Verteilung der gewählten Eigenschaften zur Untersuchung dieser Parameter geeignet sind. Außerdem besteht die interessante Möglichkeit, auch die Benetzung mit unmischbaren Lösungsmittelpaaren zu behandeln. In einer früheren Arbeit wurde angenommen, daß die eine Flüssigkeit durch ihr Eindringen in die Poren die andere einfach verdrängt. Neue Betrachtungen zeigen, daß diese Auffassung zu ungenau ist und nur durch Anwendung der *Monte-Carlo*-Methode eine exakte Aussage ermöglicht wird.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Fatt, I. u. *M. A. Selim* (Dept. of Mineral Technology, Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Zonenwanderung in der Chromatographie bei Adsorbentien mit einem Adsorptionsmaximum.** (J. physic. Chem. **63**, 1641–1645, 1959.)

Beobachtungen an oberflächenaktiven Stoffen haben gezeigt, daß diese ein Maximum in der Adsorptionsisotherme aufweisen. Kürzlich haben *Vold* und *Sivaramakrishnan* für dieses Verhalten eine Erklärung gegeben. Sie erläuterten den Einfluß des Maximums an der Lösungsmittelfront im Inneren einer Chromatographier-Säule. Form und Lage der wandernden Zone können erhalten werden, wenn man eine spezielle Lösungsmethode für die Differentialgleichung anwendet. Eine geeignete graphische Methode zum Auffinden der Frontprofile wird zusammen mit einigen charakteristischen Diagrammen angegeben.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Jones, W. M., P. J. Isaac u. *D. Philipps* (Dept. of Physics, Univ. Coll. of Wales, Abersytwyth, Großbritannien). **Die Adsorption von Kohlendioxyd und Stickstoff bei hohen Drucken an porösen Rußproben.** (Trans. Far. Soc. **55**, 1953–1958, 1959.)

Die Adsorption von Kohlendioxydgas und Stickstoff an gepreßten Rußproben wurde bei Drucken von 1–80 at sowie bei 19°, 30° und 32° gemessen. Verwendet wurde eine *McBain-Britten*-Adsorptionswaage. Stickstoff wird nicht adsorbiert, während die Adsorption des Kohlendioxyds der Kapillarkondensation zugesprochen wird. Die Form

der CO_2-Isotherme bei 32° ist ähnlich den bei 19° und 30° aufgenommenen. Bei 32° findet die Kondensation bei 74 at statt. Die Dichte des Kondensates wurde zu 0,66 g/ccm bestimmt. Nimmt man den Druck, bei welchem die Dichte des CO_2 bei 32° rapid zunimmt, unter diesen Bedingungen als Sättigungsdruck an – in unserem Fall 75 at –, so konnte die Oberflächenspannung des Kondensates mit 0,5 dyn/cm mit Hilfe der modifizierten *Kelvin*-Gleichung ermittelt werden. Diese Untersuchungen zur Ermittlung der Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung kapillarer Kondensate bei hohen Drucken werden bei hohen Temperaturen fortgesetzt, sowie unter den Bedingungen, bei denen das gasförmige CO_2 höheren Druck besitzt als das flüssige Kondensat. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Jurinak, J. J. u. *D. H. Volman* (Dept. of Soils and Plant Nutrition and Dept. of Chem. Univ. of California, Davis, Cal., USA). **Die Säure-Base-Wechselwirkung bei der Adsorption von Olefinen an Aluminiumkaolinit.** (J. physic. Chem. **63**, 1373–1376, 1959.)

Die Wechselwirkung von n-Butan, Buten, Chloräthylen und Dichloräthylen mit Na-, Ca- und Al-gesättigtem Kaolinit wurde durch Adsorptions- und Desorptionsmethoden untersucht. Aluminiumkaolinit chemisorbierte sowohl Buten als auch Chloräthylen. Die Daten unterstützen die Auffassung, daß adsorbiertes Aluminium der Ausgangspunkt der Oberflächenacidität ist. Durch Variation der Entgasungstemperatur des Kaolinits von 25° bis 315° wurde eine enge Beziehung zwischen der Feuchtigkeit an der Tonoberfläche und der Oberflächenacidität gefunden. Berechnungen lassen vermuten, daß die Wechselwirkung mit trans-Buten eine säurekatalysierte Polymerisation darstellt. Die Berechnung der Oberfläche, die durch chemisorbiertes Buten bedeckt wird, liefert weitere Auskunft über die Reaktion mit dem Kaolinit. Der erste Schritt zur Polymerisation ist die Entfernung eines Protons unter Bildung eines Carboniumions. Dann können andere Olefinmolekeln an das poröse organische Bruchstück gelangen.
H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Wade, W. H. u. *N. Hackerman* (Dept. of Chem., Univ. of Texas, Austin, Tex., USA). **Immersionswärmen. 2. Mitt. Calcit und Kaolinit – der Einfluß der Vorbehandlung.** (J. physic. Chem. **63**, 1639–1641, 1959.)

Die Immersionswärme pro Raumeinheit Calcit ist von der Calciniertemperatur im Bereich von 110° bis 300° unabhängig, während sie für Kaolinit in diesem Bereich schrittweise zunimmt und von 380° ab wieder unregelmäßig abnimmt. Es wurde beobachtet, daß dieser Abfall mit dem Verlust des im Gitter haftenden Wassers zusammenhängt. Eine Interpretation dieser Frage ist nur mit Kenntnis der Kaolinit-Oberflächenstruktur möglich. Es scheint so zu sein, daß die mikroskopischen Kaolinitplättchen auf der einen Seite Sauerstoffatome des Silikattetraeders, auf der anderen Seite stabile Oberflächen-Hydroxylgruppen des Aluminiumoktaeders aufweisen, welche dehydratisiert werden können. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Low, M. J. D. u. *H. A. Taylor* (Wm. H. Nichols Labs., New York Univ., New York 53, N. Y., USA). **Die Adsorption von Wasser und Kohlenmonoxyd an Zinkoxyd.** (J. physic. Chem. **63**, 1317–1318,1959.)

Allgemein wird angenommen, daß die Chemisorption von Kohlenoxyd an Zinkoxyd bei niedriger Temperatur völlig reversibel und nicht aktiviert ist. Während die Desorption von Kohlenoxyd schon früher behandelt wurde, existieren keine Daten über die Adsorption. Obgleich die Adsorption von Wasser an Zinkoxyd von *Taylor* und *Sickman* untersucht wurde, ist über die Kinetik des Adsorptionsvorganges wenig bekannt. Eine qualitative Untersuchung mit konsequenten Einzelheiten wird hier veröffentlicht. Die Ergebnisse widersprechen den Feststellungen von *Garner*, daß die Kohlenoxydadsorption unterhalb 100° reversibel sein soll. Das unstabile System ist nicht reproduzierbar, und die Aufstellung quantitativer Beziehungen zwischen der Kinetik und der Temperatur bzw. dem Druck bei einem Adsorber scheitert an der nur unvollkommenen Entgasung des Zinkoxyds. Die Wasseradsorption am Zinkoxyd steigt stark an durch vorheriges Adsorbieren von Wasserstoff, während eine Voradsorption von Wasserdampf die nachträgliche Adsorption von Wasserstoff völlig verhindert. Daten werden ausführlich angegeben. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Malden, P. J. u. *J. D. F. Marsh* (Fulham Lab., London Res., Station, Gas Council, London, Großbritannien). **Die Bestimmung der Oberflächengröße aus Krypton-Adsorptionsisothermen.** (J. physic. Chem. **63**, 1309–1310, 1959.)

Seit *Brunauer, Emmett* und *Teller* wurden Oberflächen fester Phasen meist durch Gasadsorptionsmessungen in der Nähe des Siedepunktes bestimmt, besonders bei Stickstoff. Wenn jedoch die feste Phase eine kleine Oberfläche besitzt (z. B. weniger als 1 m^2/g), so ist die Verwendung von Temperaturen unterhalb des Siedepunktes des zu adsorbierenden Gases vorteilhaft. Man verwendet Krypton bei — 196°. Es wurden hier Kryptonisothermen an fünfzig Katalysatoren auf kleinen Oberflächen untersucht und festgestellt, daß in 80% der Fälle der nach BET ermittelte Kurvenverlauf von $P/V(P_0 - P)$ konvex gegenüber der Achse der relativen Drucke ist und keine lineare Abhängigkeit ergibt, wie sie eine abgeschlossene monomolekulare Schicht fordert. Der Grund ist ungeklärt, es wird aber hier versucht, ihn mit Hilfe der Adsorptionswärmen aufzuklären. Da die Genauigkeit einer Oberflächenbestimmung stark sinkt, wenn ein gekrümmter BET-Verlauf vorliegt, wird die Verwendung von Stickstoff gegenüber Krypton empfohlen. Die Adsorptionswärmen wurden unter anderem für aktiviertes Aluminium, Chromaluminium, Graphit und Magnesium bestimmt.
H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Wolff, W. F. (Res. and Develop. Dept. Standard Oil Comp., Indiana, Whiting, Ind., USA). **Die Adsorption an leitenden Oberflächen. Die Hydrolyse von Kalium an Aktivkohle.** (J. physic. Chem. **63**, 1848–1852, 1959).

Neuere Veröffentlichungen ließen vermuten, daß gewisse Aktivkohlen uniforme, im wesentlichen graphitische Oberflächen bilden, die geeignet sind, Adsorptionserscheinungen zu studieren. Die Reaktion des auf Aktivkohle adsorbierten Kaliums mit Wasser wurde verfolgt. Bedeutende Unterschiede bei der Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit vom Kalium- und Kohlegehalt wurden festgestellt. Die Ergebnisse werden dadurch interpretiert, daß Kalium sowohl atomar als auch ionisch auf der Oberfläche adsorbiert wird, wie es

auch für Caesium und Wolfram vorgeschlagen worden ist. Eine ausführliche mathematische Behandlung, wie sie für diese beiden Fälle entwickelt wurde, scheint auch für das System Kalium/Aktivkohle zu gelten, ebenso wie für die Erdalkali- und Alkalimetalle auf Wolfram. Der Effekt der Kohleeinheit auf die hydrolytische Aktivität des Kaliums wird an drei handelsüblichen Proben untersucht. Die Adsorption wurde dadurch erreicht, daß die Kohle gemeinsam mit dem Kalium bis zur Homogenität bei 300° trockengerührt wurde. Eine auffallende Übereinstimmung zwischen Kalium/Aktivkohle und Barium/Wolfram sowie Caesium/Wolfram scheint allgemein für die Adsorption an metallisch leitenden Oberflächen zu gelten. Wenn das der Fall ist, trifft diese Erklärung auch dann zu, wo man bisher die Oberflächenheterogenität zur Erklärung heranzog.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

c) *Elektrische Grenzflächenerscheinungen*

Lovrečak, B. u. *J. O. M. Bockris* (John Harrison Lab. of Chem., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia 4, Pa., USA). **Das Potential der Grenzfläche Halbleiter/Lösung in Abwesenheit von Netzstrom: Germanium.** (J. physic. Chem. **63**, 1368–1373, 1959.)

Das Potential an der Grenzschicht zwischen n- und p-Germaniumelektroden der Kristallorientierung 110 und 111 wurde in sehr reinen wäßrigen Lösungen von GeO_2 bei $p_H = 0$ bis $p_H = 14$ gemessen. Das Potential wurde im niederen p_H-Bereich durch Verunreinigungen beeinflußt. Die Konzentrationen von Germaniumdioxyd und Wasserstoff haben keinen definierten Einfluß, dagegen aber der Sauerstoff. Es wurde kein wesentlicher Unterschied zwischen Proben des n- und p-Typs oder verschiedenen Kristallorientierungen festgestellt. Die Berechnung des gemischten Potentials zeigt nur eine geringe Abweichung vom thermodynamisch reversiblen Potential. Die neue Berechnung der Beziehung zwischen p_H-Wert und Potential für verschiedene Reaktionen scheint einen bedeutenden Irrtum bei kürzlich veröffentlichten Werten aufzuklären. Die beobachteten Ergebnisse beziehen sich auf die Reaktion

$$Ge + H_2O \rightleftharpoons GeO + 2\,H^+ + 2\,e^-\,,$$

wobei das GeO in zwei Formen, abhängig von p_H-Wert und Alter der Elektrode, vorliegt. Die beschriebenen Phänomene hängen mit diesem Mechanismus zusammen.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Anderson, P. J. (Atomic Energy Res. Establish., Harwell, Berks., Großbritannien). **Die Beziehungen des elektrokinetischen Potentials zur Adsorption in der Öl/Wasser-Grenzschicht.** (Trans. Far. Soc. **55**, 1421–1429, 1959.)

Untersuchungen über elektrokinetische Potentiale wurden durchgeführt, um Auskünfte über Adsorptionsprozesse bei verschiedenen Fest/Flüssig- und Flüssig/Flüssig-Grenzflächen zu erhalten. Hier werden elektrokinetische Potentiale von Dispersionen des n-Decan in Lösungen von Na-Dodecylsulfat mit und ohne überschüssigen neutralen Elektrolyten untersucht.

Die elektrokinetischen Daten werden mit Adsorptionsdaten verglichen, die bei den gleichen Systemen erhalten wurden, um die Beziehungen zwischen dem Potential und dem theoretischen Doppelschichtpotential zu ermitteln. Die Anwendbarkeit des *Gouy*-Modells auf dieses Modell wird untersucht und verworfen. Die Annahme, daß das elektrokinetische Potential mit dem Potential der *Stern*-Theorie gleichgesetzt werden kann, wird besprochen. Die so berechneten spez. Adsorptionspotentiale werden mit denen anderer Systeme verglichen und zeigen gute Übereinstimmung mit früher berechneten Daten für monomolekulare Schichten von Octadecylsulfat- und Dodecylsulfatmicellen. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Fujii, Y., **Quaderförmige Elektrophoresezelle mit nicht-polarisierbaren Elektroden.** (J. Mining metallurg. Inst. Japan **74**, 436–442, 1958.)

Beschreibung einer zur Anwendung bei der oberflächenelektrochemischen Untersuchung der Flotation nach der mikroskopischen Methode geeigneten Elektrophorese-Apparatur. Besser als Platinelektroden bewährten sich in der aus Acrylharz hergestellten Apparatur nicht-polarisierbare Kalomel-Elektroden als Arbeitselektroden. Bei Anwendung der von *Komagata* angegebenen theoretischen Beziehung auf das elektroosmotische Fließen in der Zelle fand man, daß das Verhältnis zwischen Breite und Höhe der Zelle > 5 sein muß, um diesen Effekt auszuschalten. Die durch das Absetzen von Teilchen während des Laufes der Elektrophorese und die Teilchengröße bedingten Störungen werden diskutiert. Erstere sind vernachlässigbar, falls sich die Teilchen während der Messung der elektrophoretischen Beweglichkeit innerhalb der Brennweite befinden; als zweckmäßigste Teilchengröße erwies sich ca. 2 μ. Für eine untersuchte Sphaleritprobe fand man in destilliertem Wasser von 25° eine elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit von

$$-1{,}07 \cdot 10^{-4} \cdot V^{-1}\,sec^{-1}$$

und das ζ-Potential wurde zu — 14 mV berechnet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kobatake, Y. (Tokyo, Inst. of Technol., Megro, Tokyo, Japan). **Irreversible elektrochemische Prozesse in Membranen. 2. Einflüsse des Fließens des Lösungsmittels.** (J. chem. Physics **28**, 442–448, 1958.)

(1. Vgl. Kolloid-Z. **158**, 80, 1958.) Der Zusammenhang zwischen dem osmotischen Fließen der Elektrolytlösung und dem Membranpotential und der Permeabilität der Ionen wird vom Standpunkte der irreversiblen Thermodynamik kontinuierlicher Systeme diskutiert. Die Entropieproduktion in der Membran mit poröser Struktur wird hydrodynamisch berechnet, wobei Druck, Konzentration und der Gradient des elektrischen Potentials unter der Voraussetzung, daß die Ionenkonzentration durch die *Debye-Hückel*-Näherung selbst in den Membrankapillaren bestimmt werden kann, berücksichtigt werden. Aus dieser Entropieproduktion wird eine neue Gleichung für das fließende Volumen abgeleitet, die eine vernünftige Erklärung für die „abnormale" Osmose ermöglicht. Die Gleichungen für das Membranpotential und für die Ionen-Permeabilität, die in ähnlicher Weise aus der Entropieproduktion abgeleitet werden, enthalten ein Zusatzglied für das Fließen des Lösungsmittels, im Gegensatz zu den theoretischen Ausdrücken, die im ersten Teil angegeben wurden. Die neue Gleichung für das Membranpotential vermag die experimentellen Beobachtungen besser zu beschreiben als die frühere. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

d) Heterogene Katalyse

Maatman, R. W. u. *C. D. Prater* (Socony Mobil Oil Comp., Inc., Res. and Develop. Labs, Paulsboro, N. J., USA). **Die Cumol-spaltende Aktivität von Aluminiumsilicat-Katalysatoren als Funktion der Oberfläche.** (J. physic. Chem. **63**, 1312–1313, 1959.)

Es ist bekannt, daß die Aktivität eines Aluminiumsilicat-Katalysators pro Oberflächeneinheit bei der Desalkylierung von Cumol konstant bleibt, wenn man die Katalysatoroberfläche durch Hochtemperatur-Dampfbehandlung über einen großen Bereich hin ändert. Durch Behandlung von Silicagel mit aluminiumhaltigen Verbindungen wurden Katalysatoren für solche Untersuchungen hergestellt. Auch bei gleichzeitiger, gemeinsamer Al—Si-Gelbildung werden solche Ergebnisse erhalten. Die Konstanz der Aktivität pro Oberflächeneinheit zeigt, während sich die Gesamtoberfläche ändert, daß keine bedeutenden Beiträge zur Aktivität im Poreninneren geleistet werden. Hiermit fallen einige Mechanismen, die postuliert wurden, um die Cumol-Spaltung in diesem Fall zu erklären, weg. Entgegen der Vermutung, daß das Oberflächenaluminium als *Lewis*-Säure wirkt oder daß Oberflächenprotonen an der Spaltreaktion beteiligt sind, kann man sich allgemeine elektronische Wechselwirkungen zwischen dem Kohlenwasserstoff und dem soliden Katalysator vorstellen. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Foreman, W. T. (Baird-Atomic Inc., Cambridge, Mass., USA). **Strömungsdoppelbrechung und optische Relaxationszeit von Vanadinpentoxyd-Solen.** (J. chem. Physics **32**, 277–284, 1960.)

Für V_2O_5-Sole im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 0,1 Vol.-% wurden bei den Wellenlängen 5461 sowie für das Intervall 6000 bis 6800 Å die *Maxwell*-Konstante und die optische Relaxationszeit untersucht. Diese Größen wurden in einer Apparatur gemessen, bei der die Sole eine Scherung zwischen zwei koaxialen Scheiben erfuhren, d. h. in einer Richtung, die der radialen in einer *Couette*-Apparatur entspricht. Die *Maxwell*-Konstante lag zwischen $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ und $4{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm²/Dyn für frisch hergestellte Sole und zwischen $8{,}0 \cdot 10^{-2}$ bis $2{,}9 \cdot 10^{5}$ cm²/Dyn für 29 Tage alte Sole. Es ließ sich zeigen, daß die *Maxwell*-Konstante dieser Sole eine Exponentialfunktion der Konzentration ist und daß sich die optische Relaxationszeit und die *Maxwell*-Konstante miteinander in Beziehung setzen lassen. Da die *Maxwell*-Konstante eine Exponentialfunktion der Solkonzentration ist, wurde vermutet, daß der Ausdruck für die Rotations-Diffusions-Konstante eines unendlich verdünnten Sols aus stäbchenförmigen Teilchen sich auf konzentriertere Sole anwenden läßt, wenn eine Multiplikation mit dem Glied $(e^{sC} - 1)/sC$ vorgenommen wird. In letzterem Ausdruck bedeutet C die Konzentration und s die Steigung der Kurve, die die Solkonzentration zur *Maxwell*-Konstante in Beziehung setzt, trägt also der Änderung der Teilchenwechselwirkung in Abhängigkeit von der Solkonzentration Rechnung. Gleichfalls untersucht wurden Viskosität und Spektraldurchlässigkeit dieser Sole. Man fand, daß die Viskosität zwischen 1,0 cp für das verdünnteste Sol und 1,25 cp für das Sol der Konzentration 0,1 Vol.-% lag. Diese Sole zeigten die größte Durchlässigkeit bei etwa 6800 Å. Die Absorption nahm zu beiden Seiten dieses Wertes rasch zu.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Parikh, R. S., M. J. Patani u. *A. M. Trivedi* (M. G. Sci. Inst., Ahmedabad, Indien). **Elektrische Leitfähigkeit von Zinn(IV)-oxyd-Sol.** (J. Indian chem. Soc. **36**, 711–714, 1959.)

In gut dialysierten, durch Peptisierung von ausgefälltem SnO_2 mit Ammoniak hergestellten Zinn(IV)-oxyd-Solen steigt nach Alterung die spezifische Leitfähigkeit an, was auf die Desorption von Ammoniumstannat, des stabilisierenden Elektrolyten, zurückzuführen ist. Das Sol verhält sich wie ein typischer Kolloid-Elektrolyt, wobei die Äquivalentleitfähigkeit der Micellen zunächst ab- und dann mit weiterer Verdünnung wieder zunimmt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Woermann, D. (Max-Planck-Inst. f. physik. Chem., Göttingen). **Über das unterschiedliche Verhalten eines Polyelektrolyten und eines Polyelektrolyt-gels mit seifenähnlichen Strukturelementen gegenüber Chlor- und Bromionen.** (Z. physik. Chem., N. F. **19**, 65–82, 1959.)

Am Beispiele von unvernetztem und räumlich vernetztem Poly-4-vinylpyridin, das teilweise mit Dodecylbromid quaternisiert war (6 bis 45% Dodecylgruppen), wurden das unterschiedliche Verhalten dieses Systems gegenüber dem in chemischer Hinsicht sehr ähnlichen Ionenpaar Cl^-/Br^-, sowie die selektiven Eigenschaften der Polyseifen-Gele (Herstellung siehe Original) gegenüber diesen Ionen untersucht. Die Überführung der nach der Methode von *Strauss* und Mitarb. (vgl. J. physic. Chem. **58**, 747, 1958) dargestellten Br-Formen der Polyseifen in die Cl-Formen erfolgte beim Durchlauf ihrer 20%igen Lösungen in Äthanol durch einen mit Cl-Ionen beladenen und in Äthanol gequollenen Ionenaustauscher. Charakteristische Unterschiede zwischen beiden Polyseifenformen ergaben sich aus Messungen von Lichtdurchlässigkeit und Viskosität ihrer 1%igen Suspensionen in Wasser in Abhängigkeit vom Dissoziationsgrad der nicht mit Seifenschwänzen versehenen Pyridingruppen. Entsprechende Ergebnisse fand man bei der Bestimmung von Wassergehalt und des Selektivitätskoeffizienten der Br^- gegenüber den Cl^- für die Cl- und Br-Formen der Polyseifengele als Funktion der gleichen Größe. Man ermittelte hier einen Bereich des Dissoziationsgrades, bei dem der Wassergehalt der beiden Formen unterschiedlich ist und außerdem eine deutliche Selektivität für Br- gegenüber Cl-Ionen besteht.

Zur Deutung der Versuchsergebnisse wird angenommen, daß sich die Eigenschaften der Polyseifen und Polyseifengele nur dann in charakteristischer Weise ändern können, wenn sich das Assoziationsbestreben der Seifengruppen bemerkbar macht, wofür Voraussetzung ist, daß der „kritische Abstand" der im Poly-4-vinylpyridin-Gerüst verankerten Seifengruppen bei einem, der kritischen Konzentration der Micellenbildung in Seifenlösungen analogen, „kritischen" Dissoziationsgrad der unvernetzten bzw. räumlich vernetzten Polykationen unterschritten wird.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Systeme

a) Natürliche Makromoleküle

Holló, J., J. Szejtli u. *J. Harnyák.* **Faktoren, die die Viskosität von Stärkepasten beeinflussen. 1. Untersuchung der Herstellungsbedingungen der Pasten.** (Mezógazd.-kem. Techn. Tansz. közl. [Budapest] **1959**, 39–43.)

Gegenstand der Untersuchung bildeten diejenigen die Viskosität von Stärkepasten bedingenden Faktoren, die durch die Herstellungsbedingungen gegeben sind. Geprüft wurde, inwieweit Kochzeit und Stärkekonzentration die schließliche Viskosität der Pasten bedingen. Im Falle der Maisstärke zeigte es sich, daß die Kochzeit ohne Einfluß auf die Viskosität ist. Vorheriges Einweichen in Wasser (als Vorbehandlung vor der Gelatinierung) bedingt im Falle der Kartoffelstärke eine Viskositätszunahme, während unter den gleichen Bedingungen die Viskosität von Pasten aus Weizenstärke abnimmt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Jirgensons, B., T. Ikenaka u. *V. Gorguraki* (Univ. of Texas, M. D. Anderson Hosp. and Tumor Inst., Dept. of Biochem., Houston, Tex., USA). **Chemie und Nachweis der Bence-Jones-Proteine.** (Clin. Chim. Acta **4**, 876–882, 1959.)

Für zwei typische individuelle Präparate von *Bence-Jones*-Proteinen wurden Aminosäurezusammensetzung und Aminosäureendgruppen bestimmt. Die Aminosäurenzusammensetzung war in diesen Fällen sehr ähnlich, wobei der Gehalt an Hydroxy-Aminosäuren ziemlich hoch war. Eines der Präparate wurde durch Diäthylaminoäthyl-Ionenaustauscherchromatographie noch subfraktioniert. Man fand auch, daß die Präparate Cystinhälften neben Asparaginsäure als N-Endgruppen enthielten. Die Cystinhälfte fand sich jedoch nur in einer der Subfraktionen. Die Proteine zeigten das charakteristische Propanol-Flockungsverhalten, das man zu ihrem Nachweis in Urin für diagnostische Zwecke ausnützen kann. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Kirby, K. (Chester Beatty Res. Inst., Inst. of Cancer Res., Royal Cancer Hosp., London, Großbritannien). **Isolierung von Desoxyribonukleinsäure durch die p-Aminosalicylat-Phenol-Methode.** (Biochim. Biophys. Acta **36**, 117–124, 1959.)

Desoxyribonucleinsäure (DNS) wurde aus Leber und Milz von Maus, Ratte und Huhn durch Extraktion mit p-Aminosalicylat und Phenol isoliert. In DNS aus anderen Geweben als der Rattenleber wurden kleine Mengen an Protein nachgewiesen. DNS aus einem Rattenhepatoma unterschied sich von DNS aus Rattenleber hinsichtlich des Gehaltes an etwas Protein. Der Proteingehalt von DNS aus schnellwucherndem Gewebe entsprach demjenigen von solcher aus normalem Gewebe. Die Ergebnisse zeigten, daß die Bindung zwischen DNS und Protein in den einzelnen Geweben unterschiedlich ist und daß somit strukturelle Unterschiede in der DNS zwischen den einzelnen Geweben vorliegen können. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Lyman, C. A., B. P. Baliga u. *M. W. Slay* (Dept. of Biochem. and Nutrition, Texas Agricultural Experimental Station, Agricult. and Mechanical Coll. of Texas System, College Station, Tex., USA). **Reaktionen von Proteinen mit Gossypol.** (Arch. Biochem. Biophys. **84**, 486–497, 1959.)

Verschiedene Methoden zur Darstellung von Komplexen aus Proteinen und Gossypol werden beschrieben. Bei der Kombination zwischen Gossypol und Serumalbumin oder Baumwollsamen-Protein erfolgt die Reaktion über die freie ε-Aminogruppe des Lysins. Unter bestimmten experimentellen Verhältnissen werden beide Carbonylgruppen des Gossypol an Lysin gebunden. Bei der Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit von Komplexen aus Serumalbumin und Gossypol wurde die Gegenwart von 1 bis 4 verschiedenen Komponenten in Abhängigkeit vom Gossypolgehalt des Präparates festgestellt. Die Meßdaten lassen vermuten, daß Gossypol eine Verzweigung der Proteinmolekeln unter Bildung von Dimeren, Trimeren, Tetrameren usw. bewirkt. Reagiert Gossypol mit Baumwollsamen-Protein bei Raumtemperatur oder unter Erwärmung, so wird dadurch die Spaltung durch Pepsin und Trypsin merklich herabgedrückt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Porath, J. (Inst. of Biochem., Univ., Uppsala, Schweden). **Fraktionierung von Polypeptiden und Proteinen an Dextrangelen.** (Clin. Chim. Acta **4**, 776–778, 1959.)

Ein bestimmtes Dextrangel (Sephadex) wirkt als Molekelsieb und ermöglicht somit die schnelle Entfernung von Salzen, Aminosäuren und anderen niedrigmolekularen Verbindungen aus Proteinlösungen. Werden Dextrangele von verschiedenen Vernetzungsgraden nacheinander angewandt, so lassen sich Peptide mittlerer Größe sehr wirksam reinigen. Selbst die Reinigung von Proteinen ist nach diesem Verfahren möglich. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Uehleke, H. [Abtl. f. Serol. u. Mikrobiol. d. Dt. Forsch.-Anst. f. Psychiatrie (Max-Planck-Inst.), München]. **Neue Möglichkeiten zur Herstellung fluoreszenzmarkierter Proteine.** (Z. Naturforsch. **13b**, 722–724, 1958.)

Eine Reihe von Fluoreszenzfarbstoffen mit Sulfogruppen, nämlich Alizarin S, Brillantsulfoflavin, Geranin, 3-Hydroxypyren-5.8.10-trisulfonsäure, Sulforhodamin B, Thioflavin S, Thiazinrot, Sulfofluorescein (aus 4-Sulfophthalsäure und Resorcin), Sulfoacridinorgane (aus Acridinorange durch Sulfurierung mit konzentrierter H_2SO_4 bei 80°) und 1-Dimethylamino-5-naphthalinsulfonsäure (aus 1-Naphthylamin-5-sulfonsäure durch Methylierung mit Dimethylsulfat) wurden durch Verreiben mit PCl_5 in die entsprechenden Sulfochloride übergeführt und diese dann in Form acetonischer Lösungen unter Rühren Serumalbuminlösungen in 0,2-molarem Trispuffer [Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan mit HCl auf $p_H = 9$ eingestellt] bei 0° bis 2° zugesetzt. Dabei betrug der Einsatz ~ 30 μ Mol Fluoreszenzfarbstoff je 100 mg Protein. Die Fluoreszenzspektren der Fluoreszenzfarbstoffe und einiger Protein-Fluoreszenzfarbstoff-Komplexe wurden aufgenommen (angegeben für Brillantsulfoflavin, 3-Hydroxypyren-5.8.10-trisulfonsäure, Sulfofluorescein und Sulfoacridinorange); die Protein-Fluoreszenzfarbstoff-Verbindungen zeigten im Emissionsspektrum die gleichen Maxima wie die Sulfonsäuren. Die günstigsten Arbeitsbedingungen für diese Methode der Fluoreszenzmarkierung von Proteinen für diagnostische, immunologische und histochemische Anwendung wurden ausgearbeitet. Auf Grund der Spektren erwiesen sich 3-Hydroxypyren-5.8.10-trisulfonsäure mit gelbgrüner und Sulforhodamin B mit roter Fluoreszenz hierfür als die geeignetsten Fluoreszenzfarbstoffe. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Wunderly, C. (Med. Abtl. d. Univ.-Klinik Zürich, Schweiz). **Gelstruktur und Diffusion der Proteine.** (Clin. Chim. Acta **4**, 754–759, 1959.)

Untersucht wurden die Geleigenschaften von Agar-Agar-Gelen in Mischung mit Äthylenglykol und mit Carboxymethylcellulose, ebenso auch die Geleigenschaften von Gemischen aus Agar-Agar-Gelen und Mikroemulsionen von n-Tributylphosphat mit Gehalt an Cholesterol, Tristearin und Cetylalkohol. Die Diffusion der folgenden Proteine wurde in diesen Gelen verfolgt: Serumalbumin, γ-Globulin und α_2-Makroglobulin. Gelstärke, -kompaktheit, -viskosität und die Trübung wurden gemessen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Bryant, W. M. D., F. W. Billmeyer jr., *L. T. Muus, J. T. Atkins* u. *J. E. Eldridge* (Polychem. Dept., E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., USA). **Die molekulare Struktur von Polyäthylen. 10. Optische Studien über regellos vernetzte Aggregate.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3219–3223, 1959.)

Polyäthylen vom *Fawcett*-Typ enthält häufig als gesonderte Phase eine kleine Fraktion von Partikeln in der Größenordnung über ein Mikron. Diese Partikel werden identifiziert als regellos vernetzte Polymerfädenknäuel; als Nachweisverfahren werden Phasenkontrastmikroskopie und Kleinwinkelstreuungsmessungen angewandt. Die regellos vernetzten Aggregate haben charakteristische Eigenschaften: Das Quellvermögen ist sehr begrenzt; die äußere Form der Partikel bleibt noch oberhalb des Schmelzpunktes des Polymeren bestehen. Auf Grund optischer Messungen ergibt sich, daß die Dichte etwas höher ist als bei amorphen Polymeren und daß der thermische Ausdehnungskoeffizient geringer ist als beim amorphen Polymeren.

Für eine spezielle Probe des Polymeren war der Anteil an regellos vernetzten Aggregaten 1,5%, und zwar ergab sich dieser Wert sowohl aus den mikroskopischen Messungen als auch aus den Ergebnissen der Kleinwinkelstreuung und der Ultrazentrifuge. Der durchschnittliche Durchmesser der Partikel beträgt 10 Mikron; hieraus errechnet sich ein Molekulargewicht von $\sim 10^{14}$.

Jedoch ist die Berücksichtigung dieses „Molekulargewichts" in der Molekulargewichtsverteilung von unvernetztem Polymeren nicht statthaft, da es den Beitrag der übrigen 98,5% zum durchschnittlichen Molekulargewicht überschatten würde. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Fontana, C. M. (Res. Dept. of Socony Mobil Oil Co., Paulsboro, N.Y., USA). **Protonenübertragung und Molekulargewichtsverteilung bei Polypropylen.** (J. physic. Chem. **63**, 1167–1173, 1959.)

In früheren Arbeiten über die Polymerisation von 1-Olefinen mit aktiviertem Aluminiumbromid-Katalysator wurde eine Protonenübertragung postuliert. Hierbei nimmt ein wachsendes Carbeniumion ein Proton von einem tertiären Kohlenstoffatom einer fertigen Kette auf. Diese Reaktion führt zu verzweigten Polymeren mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung. In der vorliegenden Arbeit wird durch sorgfältiges Studium der Molekulargewichtsverteilung eines Polypropylens der Beweis erbracht, daß tatsächlich bei der Polymerisation von Polypropylen eine Protonenübertragung stattfindet. Theoretische Betrachtungen über die mögliche Molekulargewichtsverteilung, die mit und ohne Protonenübertragung zu erwarten wäre, werden durchgeführt und mit den erhaltenen Verteilungen verglichen. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Janeschitz-Kriegl, H. (Central Lab., T.N.O., Delft, Niederlande). **Zur Strömungsdoppelbrechung des Polystyrols.** (Makromol. Chem. **33**, 55–84, 1959.)

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, wie mit Hilfe von Messungen an verdünnten und konzentrierten Lösungen eine Trennung der Beiträge erfolgen kann, welche Eigen- und Formdoppelbrechung zur Strömungsdoppelbrechung des Polystyrols liefern. Außerdem wird die Konzentrationsabhängigkeit des Kurvenverlaufs untersucht, der den Auslöschungswinkel als Funktion des Strömungsgradienten darstellt. Eine quantitative Interpretation der Anfangsrichtung dieser Kurve kann jedoch nur erfolgen, wenn zuvor die Extrapolation zur Konzentration Null ausgeführt wurde. Zahlreiche Vergleiche mit den experimentellen Ergebnissen anderer Autoren werden ausgeführt. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Kinoshita, Y. (Central Res. Lab., Toyo Rayon Co., Otsu, Shiga-ken, Japan). **Untersuchungen über die Struktur einer Reihe von Polyamiden.** (Makromol. Chem. **33**, 1–20, 1959.)

Verschiedene Polyamide vom Nylontyp wurden hergestellt aus Dicarbonsäuren und Diaminen oder aus ω-Aminocarbonsäuren. Sie haben die allgemeine Struktur:

$$[HN—(CH_2)_n—NH—CO—(CH_2)_m—CO]_x .$$

Diese Polyamide wurden nach verschiedenen Methoden untersucht, einschließlich Schmelzpunkts-, Dichte-, Infrarot- und Röntgenstrahlungsmessungen. Wie schon von anderen Autoren für Nylon 66 und 610 nachgewiesen wurde, so ist auch hier festgestellt worden, daß die Strukturen aller untersuchten Polyamide mit gerader Zahl an Methylengruppen aus Schichten von vollgestreckten, ebenen Ketten bestehen, die durch Wasserstoffbindungen zusammengehalten werden.

Es war von einigen Autoren angenommen worden, daß die tieferen Schmelzpunkte von Polyamiden mit ungerader Zahl an Methylengruppen im Vergleich zu denen mit gerader Zahl durch ungenügende Ausbildung von Wasserstoffbindungen bedingt seien. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß die ungerade Zahl an Methylengruppen in einem Polyamid nicht zu ungenügender Ausbildung von Wasserstoffbindungen führt, sondern eine ähnliche Konfiguration wie die der gefalteten Schichten gestattet, die von *Pauling* und *Corey* für die Struktur von Polypeptiden vorgeschlagen worden sind. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Kinoshita, Y. (Central Research Lab., Toyo Rayon Co., Otsu, Shiga-ken, Japan.) **Die Kristallstruktur von Poly-heptamethylenpimelamid. (Nylon 77).** (Makromol. Chem. **33**, 21–31, 1959.)

Die allgemeine Struktur von Polyamiden des Nylontyps ist:

$$[—HN—(CH_2)_n—NH—CO—(CH_2)_m—CO—]_x .$$

Die Kristallstruktur der Polymeren ist nur abhängig von der Zahl der Methylengruppen, und zwar ist die Struktur davon abhängig, ob eine gerade oder ungerade Zahl von Methylengruppen vorliegt. Das liegt an der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen —NH— und —C=O-Gruppen zweier benachbarter Moleküle, die sterisch bestimmte Lagen einnehmen.

In der vorliegenden Arbeit ist die Struktur von Nylon 77 durch Röntgenstrahlenanalyse bestimmt worden. Es wurde nachgewiesen, daß der Kristall aus einer Packung von Schichten besteht, in denen die Amidebene ungefähr 30° zur Fadenachse geneigt ist, um alle Wasserstoffbindungen zu bilden. Ferner ist die Ebene des Methylengruppen-Zickzacks fast parallel zur Fadenachse orientiert. Die Konfiguration der Ketten kommt durch begünstigte Orientierung um einfache —C—C- und —C—N-Bindungen der Amidgruppe zustande.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

McIntyre, D., J. H. O'Mara u. *B. C. Konouck* (Polymer Structure Sect., Nat. Bur. of Standards, Washington, D. C., USA). **Änderungen der idealen thermodynamischen Temperatur (Θ'-Punkt) im System Polystyrol—Cyclohexan.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3498–3503, 1959.)

Auf verschiedene Weise (Blockpolymerisation, thermisch oder mit Benzoylperoxyd) hergestellte Polystyrole werden fraktioniert und in Cyclohexan gelöst. Die 2. Virialkoeffizienten dieser Lösungen werden in der Nähe des Θ-Punktes oder der idealen thermodynamischen Temperatur durch Lichtstreuungsmessungen und osmotische Messungen bestimmt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß die ideale Temperatur mit fallendem Molekulargewicht ansteigt, allerdings ist diese Änderung im Verhältnis zur Änderung des Molekulargewichts nur klein.

Werden Polystyrolfraktionen betrachtet, bei denen bei der Polymerisation etwas n-Butylmercaptan als Überträger zugesetzt wurde, so liegt im Vergleich zu den reinen Polystyrolfraktionen die Θ-Temperatur wesentlich höher. Außerdem ist auch bei diesen Polymeren mit der Mercaptanendgruppe ein Abstieg der idealen Temperatur mit fallendem Molekulargewicht zu beobachten. Der Unterschied zwischen den beiden Arten von Polymeren wird begründet mit den geringen Änderungen der chemischen Wechselwirkung, die sich in schlechten Lösungsmitteln stark auswirken.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Orofino, T. A. (Lab. f. anorg. u. org. Chemie, Rijksuniv., Leiden, Niederlande). **Osmotischer Druck von wäßrigen Polyacrylsäurelösungen.** (Rec. Trav. Chim. **78**, 434–439, 1959.)

Über einen weiten Konzentrationsbereich wird der osmotische Druck von hochmolekularen Na-Polyacrylat-Fraktionen gemessen. Die Säure ist zu einem Drittel oder vollständig neutralisiert und in Natriumchloridlösung gelöst. Durch die experimentellen Ergebnisse werden theoretische Betrachtungen über Größe und Wechselwirkung von Polyelektrolytmolekülen untereinander und mit anderen Ionen (*Donnan*-Gleichgewichte) gestützt. Aus den erhaltenen Daten werden Werte für einen effektiven Ladungsparameter berechnet und mit dem Ladungsparameter, der auf Grund anderer Messungen erhalten wurde, verglichen.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Smets, G. u. *B. Petit* (Lab. de Chimie Macromol., Univ., Louvain, Belgien). **Die Kinetik der Acetalisierung von Polyvinylalkohol und die Hydrolyse des acetalisierten Polyvinylalkohols.** (Makromol. Chem. **33**, 41–54, 1959.)

Die Kinetik der Acetalisierung von Polyvinylalkohol mit Acetaldehyd wurde untersucht in Wasser-Dioxan-Lösung bei verschiedenen Temperaturen in Anwesenheit von Schwefelsäure als Katalysator. Es ist eine Reaktion 1. Ordnung im Hinblick auf die Konzentration an Säure und Acetaldehyd. In Hinblick auf die Konzentration des Polyalkohols ist die Reaktion nur in 0,5 n Schwefelsäure von 1. Ordnung; in verdünnten Schwefelsäurelösungen (bis 0,005 n) ändert sich die Reaktionsordnung auf Grund eines Dissoziationsphänomens in diesen Lösungen. Die Aktivierungsenergie hängt ab von der Konzentration an Säure; der Unterschied wird gedeutet durch die Assoziation der Hydroxylgruppen untereinander.

Die Kinetik der Rückreaktion wurde gleichfalls untersucht, und zwar an vier acetalisierten Polyvinylalkoholen mit verschiedenem Acetalgehalt (10, 20, 27 und 51%). In 0,5-n Säurelösung ist die Hydrolysengeschwindigkeit proportional der Konzentration an Acetal und unabhängig von der Konzentration des Alkohols. In verdünnteren Säurelösungen verläuft die Kinetik nach komplizierteren Gleichungen und kann wie folgt zusammengefaßt werden: 1. Die Hydrolysengeschwindigkeit nimmt ab mit der Zunahme der Konzentration an Polymerem. 2. Bei gleichen molaren Konzentrationen an Acetalgruppen verläuft die Hydrolyse am raschesten bei den Copolymeren mit dem höheren Alkoholgehalt. 3. Bei Zufügen von reinem Polyvinylalkohol nimmt die Hydrolysengeschwindigkeit zu.

Diese Erscheinungen werden mit einem katalytischen Effekt der Hydroxylgruppen, die den Acetalgruppen direkt benachbart sind, gedeutet.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Williams, T. F. u. *M. Dole* (Evanston, Ill., USA). **Bestrahlung von Polyäthylen. 3. Einfluß von Temperatur und Phase.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2919–2929, 1959.)

Wird ein lineares Polyäthylen mit γ-Strahlen bestrahlt, so ergibt sich bei einer Bestrahlungstemperatur oberhalb des Schmelzpunktes eine stärkere Entwicklung von Wasserstoff, ein höherer Grad von Vernetzung und eine Bildung von Vinylen-Doppelbindungen in größerem Umfang als bei der Bestrahlung bei Raumtemperatur.

Eine typische Infrarot-Absorptionsbande fehlt nach der Bestrahlung bei 142°, die nach Bestrahlung bei Raumtemperatur vorhanden ist. Das Kristallisationsvermögen ist verringert.

Die Zerfallskonstanten für Vinyl- und Vinylendoppelbindungen steigen an mit höherer Temperatur. G-Werte (Strahlungsausbeute) für den Vinylenzerfall bei einem Polyäthylen, das 5% trans-1,4-Polybutadien enthält, entsprechen dem Zerfall von 50,6 Vinylengruppen pro 100 eV, die von der Probe absorbiert werden.

Stoffgleichgewicht zwischen Wasserstoffentwicklung, Vernetzung und Bildung von Doppelbindungen beim Marlec-50 steht sowohl bei 25° als auch bei 142° angenähert in Übereinstimmung mit einem berechneten Anstieg des durchschnittlichen Molekulargewichts, hervorgerufen durch Endverknüpfung.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Kortüm, G. u. *J. Vogel* (Inst. f. physik. Chem., Univ. Tübingen.) **Quantitative Auswertung von Papierchromatogrammen durch Reflexionsmessungen.** (Angew. Chem. **71**, 451–455, 1959.)

Zur quantitativen Analyse von Papierchromatogrammen gibt es neben dem herkömmlichen Verfahren, die getrennten Stoffe einzeln zu eluieren und zu bestimmen, photometrische Bestimmungsmöglichkeiten, die es erlauben, die einzelnen Substanzen direkt auf dem Papier quantitativ zu bestimmen. In Frage kommen Messungen der Durchlässigkeit und des Reflexionsvermögens. Die Messungen der Durchlässigkeit scheitern meist daran, daß die Papierdicke inkonstant ist und die Verteilung der Substanz im Papier inhomogen. Für Reflexionsmessungen haben *Kubelka* und *Munk* eine Funktion aufgestellt, die den Zusammenhang zwischen der Intensität der Reflexion und der Konzentration liefert, vorausgesetzt, daß die Schichtdicke der Probe so groß ist, daß sie praktisch undurchlässig ist.

Widersprüche über die Brauchbarkeit von Reflexionsmessungen waren der Anlaß, dieses Problem erneut zu untersuchen. Sorgfältige Messungen an mit Malachitgrün angefärbten Papieren ergaben in Übereinstimmung mit Untersuchungen von *Stenius*, daß die *Kubelka-Munk*-Funktion nicht exakt gültig sei, weil die von der Theorie vorausgesetzte gleichmäßige Verteilung des Farbstoffes in der Faser nicht zu erreichen ist. Erst bei sehr kleinen Konzentrationen des Farbstoffes erhält man innerhalb der Meßgenauigkeit lineare Beziehungen zwischen dem Reflexionswert und der Konzentration. Dagegen kann man unter geeigneten Bedingungen, zu denen außer „unendlicher Schichtdicke" und diffuser Einstrahlung auch konstanter Feuchtigkeitsgehalt des Papiers gehört, mit Hilfe der *Kubelka-Munk*-Funktion gut reproduzierbare Eichkurven erhalten, an Hand deren sich quantitative Bestimmungen leicht und sicher ausführen lassen.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Nachtigall, K. u. *G. Meyerhoff* (Physikal. Chem. Inst. der Univ. Mainz). **Die Messung der Diffusionskoeffizienten von Hochpolymeren in Lösung mit einer konvektionsfreien Thermodiffusionszelle.** (Makromol. Chem. **33**, 85–88, 1959.)

Die Messungen werden auf der Grundlage der von *Bierlein* entwickelten Formel durchgeführt. Bei der Messung geht man von einer homogenen Lösung aus, die sich zwischen zwei auf verschiedener Temperatur gehaltenen Metallplatten befindet. Man mißt die zeitliche Veränderung der Konzentrationsverteilung mit einer optischen Methode, und zwar wird die Verschiebung eines abgelenkten Lichtstrahls mit der Zeit gemessen. Unter gewissen Voraussetzungen kann diese Verschiebung dem Konzentrationsgradienten an einer bestimmten Stelle der Zelle zugeordnet werden.

Um die durch den Temperaturgradienten zusätzlich auftretende Verschiebung des Lichtstrahles zu kompensieren, wird eine Thermodiffusionszelle mit zwei Kammern benutzt. In der einen Kammer ist die zu untersuchende Lösung, in der anderen reines Lösungsmittel. Messungen wurden am System Polystyrol-Toluol durchgeführt. Die Diffusionskoeffizienten für verschiedene Molekulargewichte werden in Abhängigkeit von der Konzentration angegeben. Das beschriebene Verfahren wird besonders vorteilhaft zur Messung sehr kleiner Diffusionskoeffizienten im Bereich geringer Konzentrationen angewandt; hier ist es anderen Verfahren zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten überlegen.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Nakamura, S., K. Takeo, A. Katuno u. *S. Tominaga* (Inst. for med. Chem., Yamaguchi, Med. School, Ube, Japan). **Anwendung der zweidimensionalen Methode auf die „Überkreuzungs"-Papierelektrophorese bei immunologischen Reaktionen.** (Clin. Chim. Acta **4**, 893–900, 1959.)

Prinzip und Verfahren der zweidimensionalen Überkreuzungs-Papierelektrophorese werden beschrieben. Bei Anwendung dieser Methode auf die Antigen-Antikörper-Reaktion ließ man das Antiserum bei der Elektrophorese allein in einer Richtung laufen, dann trug man das Antigen längs einer Linie auf, so daß es jede einzelne Fraktion des Antiserums treffen konnte, und die Elektrophorese wurde dann im rechten Winkel zu der des Antiserums ausgeführt. Dort, wo die Antigenmolekeln auf Antikörperproteine des Antiserums bei der Elektrophorese trafen, erfolgte Komplexbildung und es entstand somit ein „Überkreuzungs"-Diagramm. Einige Anwendungsbeispiele werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Neurath, A. R. u. *F. Fric* (Abtl. f. Pflanz. Physiol. d. biolog. Inst., Slowakische Akad. d. Wiss., Bratislava, ČSR). **Beitrag zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen.** (Chemické Zvesti **13**, 247–253, 1959.)

Beschreibung einer Methode zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen. Diese besteht im wesentlichen in der mikrophotometrischen Durchmessung von Negativen, die man durch photographische Aufnahmen von Chromatogrammen unter Verwendung von Interferenz-Farbfiltern gewann. Wege zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und für den Ausschluß der im photographischen Prozeß eingeschlossenen Fehlermöglichkeiten werden angegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mitchell, R. I. und *J. M. Pilcher* (Battelle Memorial Inst., Columbus, O., USA). **Verbesserter Kaskadenauffänger zur Messung der Partikelgröße in Aerosolen.** (Ind. Engng. Chem. **51**, 1039–1042, 1959.)

Verschiedene Parameter beeinflussen den Auffangprozeß in einem Kaskadenauffänger zur Bestimmung der Partikelgrößen-Verteilung in Aerosolen. Es wird berichtet über Untersuchungen über den Abstand von Düse und Auffänger, der die Trennschärfe beeinflußt, und über den Abstand des Auffängers zur Wand, welcher Verlust von Partikeln bewirkt. Die Probleme der Eichung werden diskutiert und gelöst. Ferner werden Untersuchungen vorgelegt über den Wandverlust pro Stufe. Der beschriebene Auffänger und seine Abwandlungen dienten zur Bestimmung der Größenverteilung der Partikel von Aerosolen verschiedenster Art.

E. Best (Frankfurt a. M.)

v. Stackelberg, M. u. *H. Schmidt* (Inst. für physik. Chemie, Bonn). **Neue Wege der Polarographie.** (Angew. Chem. **71**, 508–512, 1959.)

Zur Unterdrückung von Störeffekten und zur Erreichung höherer Empfindlichkeit bei Analysen werden verbesserte Gleichspannungsmethoden der Polarographie erläutert. Durch Herabsetzung des Kapazitätsstromes und Minderung der Störungen durch Begleitstoffe wird bei Gleichspannung die Empfindlichkeit wesentlich erhöht, während eine schnelle Registrierung des Polarogramms oszillographisch stattfindet.

Überlagert man der gleichmäßig ansteigenden eichspannung der klassischen Polarographie eine echselspannung kleiner Amplitude, so erhält an im Polarogramm ein Maximum anstelle der ufen. Da aber die Wechselspannungsmethode esentlich in den Elektrodenprozeß eingreift, ist e nur begrenzt anwendbar, z. B. um bei Bestimung von reversiblen reduzierbaren Stoffen die örungen irreversibler reduzierbarer Begleitstoffe e Sauerstoff zu unterdrücken. Es wird der quare-wave-Polarograph und als neueste Entcklung der Pulse-Polarograph von *Parker* und *rdner* besprochen, deren Nachweisempfindlichit bei 10^{-8}-m für reversible und bei $5 \cdot 10^{-8}$-m r irreversible Depolarisation liegt. Als Leitsalznzentration reicht beim Pulse-Polarograph noch 01-m aus. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Takada, M. u. *S. Hirota* (Yanagishima Plant, aiichi Pharmaceut. Comp. Ltd., Sumida-ku, okyo, Japan). **Messung der Viskosität einer nichtewtonschen Flüssigkeit durch die Kugelfallethode.** (J. chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. , 956–959, 1959.)

Die Kugelfallmethode eignet sich zur Unterchung der Änderungen im Fließverhalten bei der ixotropen Gelierung der Lösung. In solch einer ösung nimmt die Fluidität bei Wiederholungen r Messungen zu, da dabei die lockere Netzstrukr in der Lösung zerstört wird. Bei der Kugelfallethode ist die Erschütterung der Probe wesentch schwächer als bei der Kapillar- oder bei der ethode der rotierenden Zylinder. Die Kugel fällt erbei stets in eine neue, sogenannte „jungfräuche" Lösung. Es wird ein Verfahren angegeben, n die zur Aufstellung einer allgemeinen Fließurve bei der Kugelfallmethode nötigen rheologihen Größen zu erklären. Die Brauchbarkeit der ethode wird an einigen experimentellen Beielen demonstriert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Troesch, H. A. (Unterengstringen/Zürich, hweiz). **Zerfall von Flüssigkeiten und Tropfenößenbestimmung.** (Chemie-Ing.-Techn. **31**, 667 s 673, 1959.)

Für die verschiedenen Verfahren der Tropfenößenbestimmung zerstäubender Flüssigkeiten erden die einzuhaltenden Bedingungen formurt. Das Verfahren der Tropfengrößenbestimung mittels einer Ersatzsubstanz wird eingehenr erläutert, da es z. Zt. die genauesten Ergebsse zu liefern scheint. Der Verfasser regt ferner , durch Vergleichsversuche zu klären, wo das liche Auffangverfahren an die Stelle des Ersatzbstanzverfahrens treten kann.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Zehender, E. (Physik. Lab. d. Fa. Robert Bosch mbH., Stuttgart). **Die Bildung von Kohleschichn auf elektronenmikroskopischen Präparaten.** ptik **16**, 522–526, 1959.)

Der sich auf elektronenmikroskopischen Objekn bildende Kohlefilm wird durch organische ämpfe verursacht, die aus dem Dichtungsaterial, der Diffusionspumpe und den Innenänden des Elektronenmikroskops stammen. Zur ntstehung des Niederschlags ist es notwendig, daß n Objekt adsorbierte Kohlenwasserstoff-Moleküle n den beleuchteten Elektronen getroffen werden. e Bildungsgeschwindigkeit des Kohlefilms hängt von der Elektronenstrahldichte am Objekt, von der Objektträgertemperatur und dem Kohlenwasserstoffpartialdruck im Mikroskop. Weiter konnte gezeigt werden, daß auch die Beleuchtungsart und die Objekthalter-Geometrie von Einfluß auf die Bekohlung sind. Bei Verwendung kleiner Abschattungsblenden und enger Beleuchtungskanäle vor dem Objekt wird die Bildungsgeschwindigkeit der Kohleschicht deutlich vergrößert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Benker, L. (Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G., Ludwigshafen/Rhein). **Fortschritte in der Schweißung harter Thermoplaste.** (Chemie-Ing.-Techn. **31**, 645–649, 1959.)

Es werden Vorrichtungen und Geräte zum Schweißen harter Thermoplaste wie z. B. Polyvinylchlorid und Polyäthylen beschrieben, die sich in der Praxis bewährt haben.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Berger, H. (Badische Anilin- und Sodafabrik A. G., Ludwigshafen/Rhein). **Kunststoff-beschichtete Verpackungspapiere und Packstoffkombinationen.** (Chemie-Ing.-Techn. **31**, 642–645, 1959.)

Es wird ein Überblick gegeben über die verschiedenen Verpackungspapiere und die Technik der Beschichtung schematisch angedeutet. Neuere Entwicklungen der Packstoffkombinationen werden dabei ausführlicher besprochen. Für die Lebensmittelverpackung werden die verwendbaren Kunststoffe im Hinblick auf die Novelle zum Lebensmittelgesetz besprochen.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Blasius, E. u. *H. Pittak* (Anorg. Chem. Inst. der Techn. Univ. Berlin-Charlottenburg). **Ionensiebe. 2. Kapillar- und Ionensiebeigenschaften von Austauschern.** (Angew. Chem. **71**, 445–450, 1959.)

Ionensiebe in Form von Ionenaustauschern auf Harzbasis dienen zur Trennung von Ionen unterschiedlicher Größe. Für dieses Verfahren ist die Kenntnis der allgemeinen Kapillareigenschaften der Adsorbentien und ihrer effektiven Porendurchmesser von erheblicher Bedeutung. Die Ankergruppen, die Ionen zu binden vermögen, haben ihren Sitz sowohl in den Poren (innere austauschaktive Fläche) als auch an den äußeren Konturen der Harzpartikel (äußere austauschaktive Oberfläche). Relativ kleine solvatisierte Ionen können in die Poren eindringen, während Ionen, die mit ihrer Solvathülle größer als der mittlere Porendurchmesser sind, weitgehend an der äußeren aktiven Oberfläche gebunden werden.

Quellvolumina, Desorptions- und Adsorptionsisothermen sowie die Kapazitäten mehrerer Kationen- und Anionenaustauscher wurden bestimmt. Aus den Ergebnissen lassen sich die optimalen Bedingungen für eine Molybdän-Wolfram-Trennung ableiten, bei der die Ionensiebwirkung der Austauscher ausgenutzt wird und die darauf beruht, daß das Borowolframation wesentlich größer als der Oxychlorokomplex des Molybdäns ist.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Jabukovic, A. O., G. J. Hills u. *J. A. Kitchener* (Dept. of Chemistry, Imperial Coll., London, Großbritannien). **Ionenbeweglichkeiten in Ionenaustauscherharzen. 2. Elektrische Leitfähigkeit von**

Phenylsulfonsäureharzen. (Trans. Far. Soc. **55**, 1570–1579, 1959.)

Eine Reihe von Ionenaustauscherharzen auf der Basis von Phenylsulfonsäure vernetzt mit Formaldehyd werden in Form von zylindrischen Stäbchen hergestellt. Hierzu werden Phenylsulfonsäure, Schwefelsäure, Formaldehyd und Wasser in verschiedenen Verhältnissen zusammengeschmolzen, bei Temperaturen zwischen 40° und 110°. Es gelang, Harzstäbchen mit einem Wassergehalt bis 90% herzustellen.

Die spezifische Leitfähigkeit dieser Harze in ihrer H-, Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-, Sr- und Ba-Form wurde untersucht, und zwar jeweils bei verschiedenem Wassergehalt der Probe. Es wird eine verbesserte Leitfähigkeitszelle für diesen Zweck beschrieben, die es gestattet, bis auf $\pm$ 0,5% genau zu messen.

Es wird gefunden, daß die Leitfähigkeit der Kationen in der Harzphase bei einwertigen Ionen etwa $^1/_3$, bei zweiwertigen Ionen etwa $^1/_8$ des entsprechenden Wertes in wäßrigen Lösungen besitzt. Der Hauptfaktor, der die Beweglichkeit herabsetzt, ist der Widerstand, der durch das vernetzte Harzgeflecht gebildet wird. In Abhängigkeit vom Wassergehalt weist die Leitfähigkeit in allen Proben ein Maximum auf. Ein ähnliches Maximum wurde von den gleichen Autoren in einer früheren Arbeit für die entsprechenden Selbstdiffusionskoeffizienten beobachtet, was beweist, daß dieses Maximum in Beziehung steht mit der Wanderung der Gegenionen und daß es sich nicht um einen elektrokinetischen Effekt handelt. Die herabgesetzte Beweglichkeit in den stärker gequollenen Harzen wird damit begründet, daß die Gegenionen in der Nachbarschaft der Polymerketten lokalisiert sind. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Jouwersma, C. (Philips Forschungslab., N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Niederlande). **Die Diffusion von Wasser in Kunststoffe.** (Chemie-Ing.-Techn. **31**, 652–658, 1959.)

Für die Elektroindustrie ist die Feuchtigkeitsaufnahme und -durchlässigkeit der Kunststoffe besonders wichtig, aber auch für andere Zwecke, z. B. für die verarbeitende Industrie, ist das Verhalten gegen Feuchtigkeit – und auch gegen Gase – von Interesse. Bisher wurde die Wasseraufnahme der Kunststoffe auf eine Norm bezogen, dies gestattet aber nicht, Aussagen über die Wasseraufnahme zu machen, die in äußeren Bedingungen von der Norm abweichen. In einer eingehenden Betrachtung wird gezeigt, daß die Feuchtigkeitsaufnahme durch die klassische Diffusionstheorie in befriedigender Weise erfaßt wird. Mathematisch konnten die Variabeln von Körperform und -größe sowie der Art des umgebenden Mediums, der Lagerungszeit, der Temperatur und der Materialeigenschaften getrennt werden, daher läßt sich die Wasseraufnahme eines beliebigen Kunststoffkörpers bei gegebenen Außenbedingungen angeben. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Merkel, E. (Asbest- und Gummiwerke Martin Merkel K. G., Hamburg-Wilhelmsburg). **Fortschritte in der Verarbeitung von Polytetrafluoräthylen.** (Chemie-Ing.-Techn. **31**, 649–651, 1959.)

Es wird kurz über Anwendungsgebiete berichtet, die durch neuere Verarbeitungsverfahren für das technisch so wichtige Polytetrafluoräthylen erschlossen werden konnten.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Peakes, C. V., A. A. Orlando und *A. L. Johnso* (W. Keith McAfee Lab., Universal-Rundle Corp New Castle, Pa., USA). **Ionenaustauscher-Gießhar** (Ind. Engng. Chem. **51**, 1045–1046, 1959.)

Für keramische Untersuchungen wurde ei stark saures Ionenaustauscher-Resol gesucht, da in relativ große Stücke gegossen werden kann. D Kondensation von p-Phenolsulfonsäure und Form aldehyd in Gegenwart von Aminen gab ein Reso aus dem kleine Gefäße bis maximal 11 Zoll Durch messer geformt werden konnten. Die Gußstück waren stabil gegen leichte Veränderungen de Luftfeuchtigkeit und konnten bis zu einer Stund in trockener Luft gehalten werden, ohne daß Spa tung eintrat. Kompakte Stücke aus diesem Har zeigten ungewöhnliche Stabilität gegen völlige Trocknen und Wiederanfeuchten.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Seymour, R. B. **Kunststoffe.** (Ind. Engng. Chem **51**, 1204–1212, 1959.)

Es wird in einer Zusammenfassung über de neuesten Stand der Plastikproduktion und de Anwendung der Kunststoffe berichtet. Auf di Anwendung von Kunststoffen in der chemische Technik wird naturgemäß größter Wert gelegt da die ganze Reihe von Berichten unter dem Tit „Konstruktionsmaterial (für die chemische Tech nik)" steht. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Dunn, J. R., J. Scanlan u. *W. F. Watson* (Brit Rubber Producers' Res. Assoc., Welwyn Garde City, Herts., Großbritannien). **Spannungsrelaxatio während der thermischen Oxydation von vulkani siertem Gummi.** (Trans. Far. Soc. **55**, 667–67 1959.)

Die Alterung von Naturgummi im Temperatu bereich von 80°–100° wurde durch Zusatz vo organischen Schwefelverbindungen und reine Schwefel vergleichend untersucht. Der Abba solcher Vulkanisate, die ohne elementaren Schwefe hergestellt wurden, ist autokatalytisch und wir durch kleine Mengen von Antioxydantien ver zögert, wie es bei der photochemischen Alterun von Peroxydvulkanisaten der Fall ist, die kürzlic untersucht wurden. Der Zusammenbruch des Netz werks scheint auch in diesem Fall von der willkü lichen Zertrennung der Isopreneinheiten abzuhän gen. Diese Reaktion läuft als Teil einer autooxyda tiven Reaktion ab, die vergleichbar ist mit der Reaktionstyp in Olefinen niederen Molekular gewichts. Die Alterung der unbeschleunigte Schwefelvulkanisate zeigt deutliche Unterschied gegenüber dem schwefelfreien System. Sie zeig keine Charakteristika einer Kettenreaktion ode eine Ähnlichkeit mit der Olefin-Autoxydation Über den Mechanismus sind allerdings keine Er gebnisse bekannt. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Garvey, B. S. **Elastomere.** (Ind. Engng. Chem **51**, 1167–1171, 1959.)

In einer Zusammenstellung werden die technisch wichtigen Elastomere aufgeführt, die Möglich keiten ihrer Veredelung und der Variation ihre Eigenschaften besprochen und so die Anwendbar keit dieser Materialien für viele Zweige der chemi schen Technologie dargelegt.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Kainradl, P. u. *F. Händler* (Forschungsabt. der Semperit, Oesterr. Amerikan. Gummiwerke A.-G., Werk Traiskirchen). **Untersuchungen über die Kerbzähigkeit von Vulkanisaten.** (Kautschuk u. Gummi **12**, WT 284–WT 294, 1959.)

Dieser Artikel setzt die in WT 239–WT 246 begonnene Arbeit fort. Bei verschiedener Form der Prüfkörper wurden Verformungsmessungen in der Kerbe durchgeführt. Dehnung und Querschrumpfung in der Kerbe in Abhängigkeit von der Dehnung der Probe sind graphisch aufgetragen. Bei dünneren Proben kann noch ein einachsiger Spannungszustand vorausgesetzt werden; sie unterscheiden sich dadurch wesentlich von dicken Proben. Das Einreißen und Weiterreißen der Kerben ist abhängig von der Vulkanisatmischung und der Klemmengeschwindigkeit. Kraft/Zeit-Diagramme von Winkelproben bei verschiedenen Klemmenspannungen sind gegeben. Die Weiterreiß-Belastung bei bestimmter Klemmengeschwindigkeit wurde gemessen. Je nach Prüfung auf Kerbzähigkeit oder Festigkeit läßt sich eine verschiedene Güte-Reihung der Vulkanisate vornehmen. Das Verhältnis von Spannung in der Kerbe und Klemmenspannung in Abhängigkeit von der Probenform wird diskutiert.

Der Abriebvorgang an Reifen kann als Mikro-Zerreißprozeß von kleinen Volumenteilen des Reifens angesehen werden. Um eine Beziehung zum Verhalten im Gebrauch herzustellen, ist die Messung der Kerbzähigkeit bei hohen Verformungsgeschwindigkeiten notwendig. Bei den meisten Kunststoffen steigt die Festigkeit mit größer werdender Geschwindigkeit. die Bruchdehnung dagegen nimmt ab.

Der restliche Teil der Arbeit beschreibt eingehend die angewendeten Meßmethoden an Hand von Schaltbildern und Photographien. Die Kraftmessung erfolgte elektronisch. Die Verformungsmessungen wurden mit einer *Kodak*-High-Speed-Kamera gemacht. *H. Schaper* (Hannover)

Kemnitz, G. (Forschungsinst. der Glanzstoff-Courtaulds GmbH., Köln-Weidenpesch). **Untersuchung der Stauch-Ermüdung und der Dämpfungs-Erscheinungen an Reifen-Cord.** (Kautschuk u. Gummi **12**, WT 270–WT 284, 1959.)

Die Stauchermüdung von Reifencord wurde nach der *De Mattia*- oder Flachkörpermethode untersucht; und zwar prüfte der Verfasser die Restfestigkeit nach einer bestimmten Lastwechsel- oder Knickzahl. Der Einfluß der Hub-Differenz des Pulsators bzw. des Knickwinkels auf die Restfestigkeit, der Einfluß der Zwirndrehung, des Garntiters, der Imprägnierung, der Temperatur, der Frequenz und der Cord-Provenienz auf die Stauchermüdung wurden verfolgt.

Mit dem *Meskat-Rosenberg*-Gerät wurde der Einfluß der Frequenz von 0,5–50 Hz, der Temperatur und der Vorlast auf das Wachsen, die Steifheit und die Dämpfungseigenschaften von verschiedenen Reifencord-Typen gezeigt. Eine Skizze der angewendeten Meßschaltung ist gegeben. Messungen von Vorlastdehnung, Elastizitätsmodul, Viskositätsmodul, Dämpfung nach *Roelig* und Hysteresisverlust sind tabellarisch zusammengestellt.

Die Ergebnisse der beiden Prüfverfahren werden miteinander und mit dem Verhalten von Cord im Reifen verglichen.

Es folgt, daß die Lage der einzelnen Garnkapillaren im Zwirn sich maßgeblich auf die äußere Reibung und damit sowohl auf die Dämpfung als auch auf die Stauchermüdung und die statische Festigkeit auswirkt.

Weitgehende Korrelation mit den Ergebnissen von Reifenprüfstand und Straßenversuchen zeigt, daß die angewendeten Methoden praktisch nutzbar sind. *H. Schaper* (Hannover)

Schmidt, K. A. F. (Düsseldorf). **Glasseide als Verstärkungsmittel für Kautschuk und thermoplastische Kunststoffe.** (Kautschuk u. Gummi **12**, WT 298–WT 302, 1959.)

In einem Überblick wird der heutige technische Stand der Verstärkung von Kautschuk und kautschukähnlichen Stoffen durch Glasseide an Hand der verfügbaren Literatur zusammengefaßt.

Da Glasseide mit den meisten Elastomeren und Thermoplasten keine chemische oder adhäsive Bindung eingeht, ist die Aufbringung eines die Haftung vermittelnden Stoffes erforderlich, um eine gute Verbindung zwischen Glasoberfläche und Makromolekül zu erreichen. Es zeigt sich, daß eine vollständige Umhüllung jedes einzelnen Glasfadens anzustreben ist, damit unbedingt Reibung von Glas an Glas vermieden wird.

Im Gegensatz zu der Verstärkung von Duroplasten durch Glasseide ist die von Thermoplasten und Kautschuk bisher noch wenig bearbeitet.

H. Schaper (Hannover)

Mackay, D. u. *P. Meares* (Chem. Dept., Old Aberdeen, Großbritannien). **Die elektrische Leitfähigkeit und elektroosmotische Permeabilität von Kationenaustauscherharzen.** (Trans. Far. Soc. **55**, 1221–1238, 1959.)

Verschiedene Anomalien in den kinetischen und thermodynamischen Eigenschaften von Ionenaustauscherharzen werden der ungleichmäßigen Verteilung der Gegenionen zugeschrieben. Es wird der Versuch unternommen, Aufklärung über diese Verteilungsunregelmäßigkeiten durch den Vergleich verschiedener elektrokinetischer Eigenschaften der Harze zu erhalten.

Es werden Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der Elektroosmose an hochgequollenen Austauscherharzen auf der Basis von vernetzten Phenylsulfonsäuren durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse werden kombiniert mit den Werten von früheren Untersuchungen über die Ionenselbstdiffusion und über Transporterscheinungen.

Bei einer bestimmten Temperatur und Konzentration ist die Anwendung der Gleichungen der irreversiblen Thermodynamik für Membranphänomene möglich; versuchsweise wird die Anwendung dieser Gleichungen auch auf andere Konzentrationsbereiche erweitert. Es ergibt sich, daß bei Harzen, die nur wenig oder gar keinen adsorbierten Elektrolyt enthalten, die Wechselwirkung zwischen den Gegenionen und der Matrix groß ist. Die Gegenionen sind hierbei in Regionen von relativ hoher Lösungsviskosität konzentriert. Bei Anwesenheit von adsorbiertem Elektrolyt werden diese Effekte, pro Mol Kation, weniger bedeutsam. Die elektroosmotische Permeabilität nimmt um etwa 25% ab, wenn die äußere Lösungskonzentration von 0,01-n auf 1-n ansteigt. Das deutet darauf hin, daß die Wechselwirkung zwischen Gegenion und Matrix nicht in der Form von Ionenpaaren, assoziierten oder unvollständig dissoziierten Aggregaten in Erscheinung tritt, sondern zurückzuführen ist auf elektrostatische Wechselwirkung, die die Verteilung der Ionen im Poreninneren kontrolliert.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Peters, H. **Hartgummi.** (Ind. Engng. Chem. **51**, 1176–1177, 1959.)

In einer kleinen Zusammenstellung wird über das Konstruktionselement Hartgummi berichtet, es wird auf neuere Entwicklungen hingewiesen.

E. Best (Frankfurt a. M.)

8. Textilien und Faserstoffe

c) Textilveredlung

Grove, C. S., R. S. Casey und *J. L. Vodonik.* **Fasern.** (Ind. Engng. Chem. **51**, 1172–1175, 1959.)

Es wird eine Zusammenstellung der Technologie der natürlichen und synthetischen Fasern gegeben. Eine Tabelle zeigt den Anteil der Synthesefasern in der US-Produktion und die Veränderungen dieses Anteils gegenüber 1957. Hauptaugenmerk wird auf die technische Verwendbarkeit der Fasern gelegt. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Patterson, D. u. *R. P. Sheldon* (Imperial Chem. Ind., Fibres Div., Res. Dept. Harrogate, Yorks., Großbritannien). **Das Färben der Polyesterfasern mit Dispersionsfarbstoffen. Mechanismus und Kinetik des Prozesses mit gereinigten Farbstoffen.** (Trans. Far. Soc. **55**, 1254–1264, 1959.)

Eine eingehende Untersuchung des Systems Polyglykolterephthalatfaser—Wasser—reiner disperser Farbstoff wurde durchgeführt, um die Kinetik des Färbeprozesses zu erforschen. Gemessen wurden die Löslichkeit des Farbstoffes in Wasser und in der Faser und die Desorptionsgeschwindigkeit des Farbstoffes von der gefärbten Faser. Die Wärmetönung der Färbereaktion, Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien wurden berechnet. Der Mechanismus der Färbung wird wie folgt angenommen: Lösung der Farbstoffmoleküle in Wasser und darauffolgende Diffusion der einzelnen Moleküle in das Innere der Faserstruktur. Die Art dieser Struktur hat einen großen Einfluß auf die Größe des Diffusionskoeffizienten. Es wird eine Geschwindigkeitsgleichung für den Färbeprozeß vorgeschlagen; ferner wird versucht, die verschiedenen Diffusionskoeffizienten mit den Strukturunterschieden der untersuchten Fasern in Beziehung zu setzen. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

16. Schmiermittel und Brennstoffe

Sprague, S. R. und *R. G. Cunningham* (Shell Oil Co., Wood River, Ill., USA). **Chemische Zusätze zur Regulierung der Reibungscharakteristik von Schmiermitteln.** (Ind. Engng. Chem. **51**, 1047 bis 1050, 1959.)

Maschinen mit Naßkupplungen oder automatischen Getrieben erfordern besonders reibungsfreie Schmiermittel, wenn sie geräuschfrei arbeiten sollen. Es werden Einflüsse der verschiedenen Größen angegeben, die im Betrieb auftreten können, sowie experimentelle Daten über die Wirkung von Zusätzen je nach Art und Konzentration.

E. Best (Frankfurt a. M.)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

Scofield, F. **Schutzüberzüge.** (Ind. Engng. Chem. **51**, 1213–1214, 1959.)

In einer kurzen Zusammenfassung wird über die modernen Möglichkeiten des Korrosionsschutzes berichtet, besonderer Wert wird auf Schutzüberzüge und Filme aus Kunststoffen gelegt.

E. Best (Frankfurt a. M.)

19. Industrielle Verfahrenstechnik

Beck, E. (Alpine – A.G., Kunststoff-Technikum Augsburg). **Schnellaufende Schneckenstrangpressen zum kontinuierlichen Erwärmen, Mischen und Fördern von thermoplastischen Massen durch Zufuhr mechanischer Energie.** (Chemie-Ing.-Techn. **31**, 658–660, 1959.)

Es wird ein Verfahren beschrieben, das es gestattet, thermoplastische Massen nur durch Zufuhr mechanischer Energie zu behandeln. Bisher wurden solche Verfahren fast ausschließlich für die Kunststoff-Strangformung entwickelt, das Verfahren kann jedoch auch auf andere Gebiete übernommen werden. So kann man zum Beispiel Schüttgüter danach gleichzeitig intensiv mischen und erwärmen. Weiterhin können derartige Extruder für kontinuierlich ablaufende Reaktionen und zu Reaktionen wie etwa dem Abbau von Hochpolymeren benutzt werden. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Beesch, S. C. und *F. W. Tanner.* **Fermentation.** (Ind. Engng. Chem. **51**, 1086–1098, 1959.)

Es wird eine ausführliche Zusammenstellung der Fermentationsverfahren in der industriellen Praxis vorgelegt. Die Fermentation wird als Grundverfahren („Unit Operation") gezeigt und zahlreiche Beispiele aus der Praxis, besonders der pharmazeutischen Industrie, angeführt.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Bolton, F. H. **Polymerisation.** (Ind. Engng. Chem. **51**, 1135–1141, 1959.)

In einer Reihe von Tabellen werden die Bedeutung der Polymerisationsverfahren für die Industrie, die heute hiernach hergestellten Produkte und die Isolierung einzelner, bestimmter chemischer Individuen unter den Polymeren gezeigt. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Fuchs, W., F. Glaser und *E. Bendel* (Inst. für chem. Technol. der T.H., Aachen). **Filtrierende Adsorption.** (Chemie-Ing.-Techn., **31**, 677–679, 1959.)

Aus der Theorie der Adsorption und auf Grund praktischer Untersuchungen ergibt sich ein neues, „Filtrierende Adsorption" genanntes, Verfahren. Die Wirkungsweise wird an der Auftrennung ungeblasenen Primärbitumens gezeigt. Die Unterschiede gegenüber der Filtration einerseits und der Adsorption andererseits werden bei der Definition des Begriffes „Filtrierende Adsorption" dargestellt. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

NEU!

Zeitschrift für Ernährungswissenschaft

Journal of Nutritional Sciences — Journal des Sciences de la Nutrition

Unter Mitwirkung von

E. Abramson-Stockholm, *K. Bernhard*-Basel, *J. Brüggemann*-München, *H. Dam*-Kopenhagen, *W. Droese*-München, *A. Hock*-Berlin, *J. Kuprianoff*-Karlsruhe, *W. Lenkeit*-Göttingen, *H. Malmros*-Lund, *R. Nicolaysen*-Oslo, *L. Schmid*-Wien und *A. I. Virtanen*-Helsinki

Herausgegeben von

Prof. Dr. Dr. **Konrad Lang,** Direktor des Physiologisch-chemischen Universitätsinstitutes Mainz

Die Zeitschrift erscheint zunächst zwanglos nach Bedarf in einzeln berechneten Heften zu je etwa 60–80 Seiten. 4 Hefte bilden einen Band. Abonnementspreis pro Heft ca. DM 10,—
Band 1, Heft 1 (April 1960): 60 Seiten mit 14 z. T. farbigen Abbildungen und 33 Tabellen. Abonnementspreis DM 10,—, Einzelpreis DM 12,— zuzüglich Porto. Band 1, Heft 2 Juni (1960): 64 Seiten mit 18 Abbildungen und 14 Tabellen. Abonnementspreis DM 10,—, Einzelpreis DM 12,—

Aus dem Inhalt von Band 1:

K. Bernhard u. Mitarb. (Basel): Fütterungsversuche an Ratten mit umgeesterten Fetten

K. Bernhard u. Mitarb. (Basel): Zur Verteilung körperfremder Fettsäuren im Tierkörper

C. L. Brechter (Lund): Über den Einfluß der Zufuhr verschiedener Fettarten auf das Serumcholesterin bei Hähnchen

J. Brüggemann u. a. (München): Untersuchungen über die Eiweißqualität von Sojaextraktionsschroten

H.-K. Gräfe (Potsdam-Rehbrücke): Effektiver Lebensmittelverbrauch in der Werksessenverpflegung bei Schwer- und Schwerstarbeitern unter kalorischem Blickpunkt

W. Heimann (Karlsruhe): Einfluß der Obstmaischeerwärmung und der Obstmaischefermentierung auf die Gewinnung von Fruchtsäften

W. Kieckebusch (Mainz): Zur Frage der Schutzwirkung von Thiamin bei chronischer Nikotinintoxikation

K. Lang u. Mitarb. (Mainz): Die biologische Wertigkeit von Walfleisch

H. Malmros u. Mitarb. (Lund): Die Bedeutung der mehrfach ungesättigten Fettsäuren, insbesondere für den Cholesterinstoffwechsel und als Schutz gegen Atherosklerose

J.-G. Rausch-Stroomann u. Mitarb. (Hamburg): Untersuchungen über die Eisenresorption bei Gastroduodenitis

P. R. Roine et al. (Helsinki): Histopathological Changes in Rats and Pigs Fed Rapeseed Oil

H. Schön u. Mitarb. (Erlangen): Untersuchungen über die Katogenese aus verschiedenen nahrungsüblichen Fetten

B. Vajić u. Mitarb. (Zagreb): Der Protein-, Hämoglobin- und Tryptophangehalt des Blutes bei Ernährung mit angereichertem Maismehl und mit Milch im Vergleich zu überwiegender Maisernährung

G. Verdonk et al. (Gent): Le travailleur et son alimentation en collectivité

sowie Buchbesprechungen und Mitteilungen

Supplement 1

enthält die Vorträge und Diskussionen des auf Einladung der Europäischen Codex-Kommission vom 27.—28. 5. 1960 in Wien stattfindenden **Internationalen Symposions über Mineralstoffwechsel**

Diese Supplementa werden den Beziehern im Abonnement automatisch geliefert. Sie erscheinen zwanglos und sind der kritischen Darstellung geschlossener aktueller Themen vorbehalten.

Beiträge zur Ernährungswissenschaft

Eine Monographiensammlung aus dem Gesamtgebiet der Ernährungswissenschaft und ihrer Teildisziplinen

Bisher erschienen die Bände 1, 2 und 4; die Bände 3, 5 und 6 befinden sich in der Herstellung und werden voraussichtlich 1960 erscheinen

Wissenschaftliche Veröffentlichungen der Deutschen Gesellschaft für Ernährung

Diese Sammlung ist vorwiegend der Publikation der Vorträge und Diskussionen der von der Deutschen Gesellschaft für Ernährung veranstalteten wissenschaftlichen Symposien vorbehalten

Bisher erschienen die Bände 1–4; die Bände 5–7 befinden sich in der Herstellung und werden voraussichtlich 1960 erscheinen

Probehefte der Zeitschrift und Prospekte über diese und die erwähnten Schriftenreihen stehen auf Anforderung kostenlos zur Verfügung

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

NOT IN STACKS

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 1 oder
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-Niederrad, Kandelstr. 4.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken. Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.
Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 70966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany